



UNIVERSITY OF ILLINOIS  
AT CHICAGO

801 S. MORGAN  
CHICAGO, IL 60607









QD

1

A 716

ser. 9

v. 18

PER

NOUVEAU SÉRIE  
DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

# ANNALES DE CHIMIE

## ANNALES DE CHIMIE

TOME XXVI

MASSON ET C<sup>e</sup> ÉDITEURS  
RUE MONTMARTRE, 10  
PARIS

AMERICAN SCIENCE SERIES

NEW YORK

NEW YORK & NEW YORK

AMERICAN SCIENCE SERIES

NEW YORK

NEW YORK

ANNALLES  
DE CHIMIE

X

NEUVIÈME SÉRIE  
*des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE*

---

ANNALES  
DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

---

TOME XVIII

---

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI<sup>e</sup>

---

*Reprinted with the permission of the original publishers*

JOHNSON REPRINT CORPORATION

111 Fifth Avenue  
New York 3, New York

Johnson Reprint Company Limited  
Berkeley Square House  
London, W. 1.

REVUE DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE  
MÉTHODES DE CHIMIE

# ANNALES DE CHIMIE

*First reprinting, 1963, Johnson Reprint Corporation*

A BULLETIN OF MODERN

TOME XVIII

MASSON ET C<sup>IE</sup> ÉDITEURS  
LIBRAIRIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE  
123, boulevard Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup>

Reprinted and reissued by the Johnson Reprint Corporation

111 Fifth Avenue  
New York 3, New York  
Johnson Reprint Corporation  
Reprinted from the original  
published by



# TABLE DES MATIÈRES

TOME XVIII (9<sup>e</sup> SÉRIE)

	Pages
Titre de volume. . . . .	I
Contribution à l'étude du carbure de calcium, par M. ERLING BOTOLFSEN. . . . .	5
Contribution à l'étude de la constitution de la résorcine et de quelques-uns de ses dérivés, par M. RENÉ FABRE. . . . .	49
Déshydratation catalytique des alcools par voie humide, par M. J.-B. SENDERENS (Première partie). . . . .	117
Déshydratation catalytique des alcools par voie humide, par MM. J.-B. SENDERENS et J. ABOULENC. (Deuxième par- tie). . . . .	145
Mémoire relatif au dosage de l'acide tartrique (droit), par M. ANDRÉ KLING . . . . .	189
Etude de quelques propiophénones $\alpha\alpha\beta\beta$ tétrasubstituées et de leurs produits de dédoublement sous l'influence de l'amidure de sodium, par M. ALBESCO . . . . .	216
Action du brome sur les acides méthylcoumarique et méthylcoumarinique, par MM. EINAR BILLMANN et HAKON LUND. . . . .	263
Contribution à l'étude de l'allotropie du Tellure, par M. A. DAMIENS (1 <sup>er</sup> Mémoire). . . . .	282
Sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air au con- tact du platine, par M. EUGÈNE DECARRIÈRE. . . . .	312
Table des matières . . . . .	389

---

*Le Gérant : F. AMIRAULT.*

---

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.



# ANNALES DE CHIMIE

---

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBURE DE CALCIUM (1)

Par ERLING BOTOLFSEN

(30-5-1922)

---

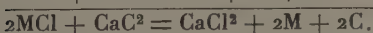
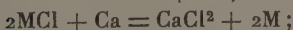
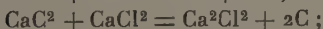
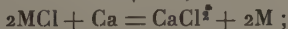
### INTRODUCTION

Le carbure de calcium donne lieu à un grand nombre de réactions qui peuvent s'expliquer par sa dissociation.

Ainsi, chauffé dans le vide avec les chlorures alcalins il met le métal en liberté avec formation de chlorure de calcium mêlé de charbon.

Ces dernières réactions ont été étudiées par MM. L. Hackspill et Ch. Staehling (2). Leurs recherches sur le sujet ont eu pour résultat un brevet, n° 464.469, 1913.

Les auteurs expliquent cette réaction par la mise en liberté du calcium provenant de la dissociation du carbure. D'après les indications qu'on trouve, cette dissociation semble être faible aux températures pas trop élevées. Il paraît cependant que la réaction entre le carbure de calcium et les chlorures alcalins s'accélère dès qu'on a formation du chlorure de calcium. Or, la dissociation du carbure est influencée par la présence de chlorure de calcium, peut-être par l'intermédiaire d'un sous-chlorure. Il se produit par conséquent les réactions suivantes :



(1) Travail fait au Laboratoire de chimie minérale de l'Université de Strasbourg.

(2) HACKSPILL et STAEHLING, *Bulletin de la Société Chimique*, 1914, t. XV, p. 532.

En expliquant le mécanisme de ces réactions par la dissociation du carbure de calcium, nous avons eu l'intention de contribuer quelque peu à l'étude de cette dissociation.

Dans ce but, nous avons essayé de préparer le carbure chimiquement pur à l'aide du procédé indiqué par H. Moissan, c'est-à-dire par la décomposition à  $150^{\circ}$  de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

Pendant cette préparation nous avons remarqué que la décomposition de l'acétylure ammoniacal semblait s'effectuer autrement que par le processus indiqué par Moissan. Cela nous a conduit à entreprendre des recherches méthodiques sur ce sujet.

La décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium, nous a amené à reprendre l'étude du calcium-ammonium, ainsi que sa décomposition.

Toujours dans l'intention d'étudier la dissociation du carbure, nous avons essayé sa préparation par l'union directe de ses éléments.

Enfin, nous sommes revenus à notre sujet principal en commençant des recherches sur la dissociation du carbure de calcium. Bien que ces recherches ne nous aient pas conduits à des résultats définitifs nous pouvons cependant fournir quelques éclaircissements sur cette question.

Notre travail comprend quatre parties :

Première partie : Etude de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

Deuxième partie : Etude sur le calcium-ammonium.

Troisième partie : Etude de la formation du carbure de calcium à partir de ses éléments.

Quatrième partie : Dissociation du carbure de calcium.

## PREMIERE PARTIE

## Etude de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

Moissan a indiqué une préparation des acétylures acétyléniques de potassium, de sodium, de lithium et de calcium par l'action de l'acétylène sur les métaux ammoniums <sup>(1)</sup>.

Pour les acétylures il a établi les formules respectives suivantes :  $C^2K^2$ ,  $C^2H^2$ ,  $C^2Na^2.C^2H^2$ ,  $C^2Li^2.C^2H^2.2NH^3$ ,  $C^2Ca.C^2H^2.4NH^3$ .

Moissan a trouvé que ces composés se dissocient en donnant les acétylures ou carbures correspondants :  $C^2K^2$ ,  $C^2Na^2$ ,  $C^2Li^2$ ,  $C^2Ca$ .

Plus tard, il a également remarqué qu'on peut obtenir les acétylures acétyléniques de cæsium et de rubidium, qui peuvent fournir les carbures de ces métaux par une méthode identique à celle employée pour les métaux alcalins et pour le calcium <sup>(2)</sup>.

Moissan a donné des détails expérimentaux sur les recherches rappelées ci-dessus <sup>(3)</sup>.

Voici ce qu'il indique concernant l'action de l'acétylène sur le calcium-ammonium : « Nous obtenons dans le cas du calcium de beaux cristaux prismatiques transparents, ayant l'apparence du chlorhydrate d'ammoniaque, qui se dissocient avec facilité à la température ordinaire en dégageant de l'acétylène et de l'ammoniac dans la proportion d'un volume d'acétylène et de quatre volumes d'ammoniac. Ce nouveau composé répond à la formule  $C^2Ca.C^2H^2.4NH^3$ . C'est donc ou bien une combinaison de carbure de calcium et

---

<sup>(1)</sup> H. MOISSAN, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXXVII, p. 911.

<sup>(2)</sup> H. MOISSAN, *Compt. Rend.*, 1903, t. CXXXVI, p. 1217.

<sup>(3)</sup> H. MOISSAN, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXXVII, p. 912.

d'acétylène ou un nouveau carbure de calcium ammoniacal  $C^4H^2Ca.4NH^3$ . La facilité de dissociation de ce composé nous fait adopter la première formule. L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium, comme celui de lithium, se forme avec dégagement de gaz éthylène. De même que les dérivés du lithium, projeté dans l'eau il devient incandescent et chaque particule s'entoure d'une flamme. A la température de  $150^0$  sa décomposition est complète, et il laisse un carbure de calcium qui a été analysé, de formule  $C^2Ca$ , très pulvérulent, qui se décompose au contact de l'eau privée d'air avec incandescence. L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium est décomposé à la température ordinaire par le chlore, l'acide carbonique et l'acide sulfureux. Dans les trois cas la réaction se produit avec incandescence ».

En cherchant à préparer le carbure de calcium pur d'après cette méthode, nous n'avons pas obtenu tout à fait le même résultat que Moissan. Nous avons été amenés — après de nombreuses recherches — à admettre que la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium s'effectue d'une façon différente.

#### Matières premières.

*Calcium.* — Nous avons employé du calcium industriel que nous avons purifié par distillation fractionnée dans le vide.

Dans ce but nous l'avons placé dans un tube de fer, d'une longueur de 12 cm. et d'un diamètre de 2 cm. 5, fermé à une extrémité.

Ce tube de fer est introduit dans un tube de quartz opaque, superficiellement vitrifié, d'une longueur de 45 cm. et d'un diamètre de 3 cm. intérieur. Le tube de quartz, qui est également fermé à une extrémité, est bouché à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. Le bouchon est traversé par deux tubes, l'un de fer, l'autre de verre. Le tube de fer a une



longueur de 45 cm. et un diamètre de 1 cm. ; il est refroidi intérieurement par un courant d'eau et sert à condenser le calcium qui distille. Le tube de verre fait communiquer l'appareil avec une pompe à vide; son diamètre intérieur est d'environ 0 cm. 5. Pour protéger le bouchon en caoutchouc

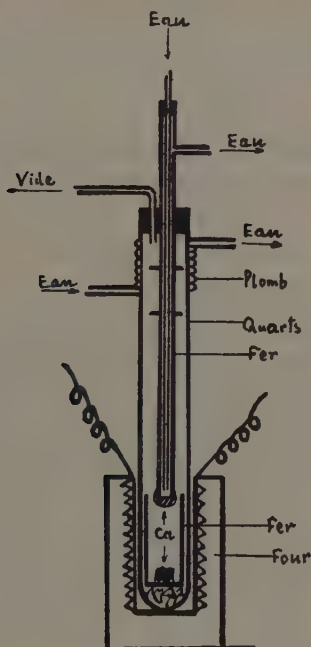


Fig. 1.

contre le rayonnement de chaleur pendant le chauffage, le tube de fer refroidi porte deux plaques circulaires de fer. Il est également avantageux de refroidir la partie supérieure du tube de quartz.

Le tube de quartz ainsi préparé est placé dans un four électrique — où il est lui-même entouré d'un fil de résistance — et mis en communication avec la pompe à vide.

Après avoir établi le vide dans l'appareil on élève la tem-

pérature jusqu'au point de fusion du calcium, et après avoir maintenu cette température pendant quelques minutes on laisse refroidir.

Le tube de fer refroidi est alors recouvert d'une couche de calcium impur, renfermant les impuretés volatiles, en particulier du sodium.

Après avoir enlevé cette couche et rétabli le vide à nouveau on dépasse la température de  $800^{\circ}$  en recueillant du calcium pur.

On conduit la distillation de façon qu'il reste encore du calcium non distillé dans le tube de fer. Ce dernier contient les impuretés non volatiles, pour la plus grande partie de la chaux.

Le calcium qu'on obtient d'après cette méthode est cristallisé, d'une couleur blanche et argentée. Plus vite on effectue la distillation plus les cristaux sont petits et plus le métal est homogène. Le calcium fractionné a été analysé. Il a été précipité sous forme d'oxalate, ou le volume d'hydrogène qu'il dégage avec l'eau a été mesuré. Ces analyses nous ont indiqué une teneur en calcium de plus de 99 o/o.

On voit que le principe pour la distillation fractionnée du calcium est le même qui a déjà été employé par M. Guntz pour la préparation des métaux alcalino-terreux <sup>(1)</sup>.

*Ammoniac.* -- Dans les recherches préliminaires nous nous sommes servi de l'ammoniac obtenu par la réaction d'une solution de chlorure d'ammonium sur la soude caustique.

Pour les recherches principales nous avons employé de l'ammoniac synthétique <sup>(2)</sup>.

Le gaz a été soigneusement desséché et purifié. Il passe d'abord dans deux tubes, d'une longueur de 50 cm. et d'un

---

(1) GUNTZ, *Ann. de Chimie et de Physique*, 1907, t. X, p. 437.

(2) Nous remercions M. Georges CLAUDE qui a bien voulu nous procurer à cette occasion une bouteille d'ammoniac synthétique, fabriqué à l'Usine de Montereau.

diamètre de 1 cm. 3, remplis de soude fondue. Ensuite il traverse deux autres tubes de mêmes dimensions, remplis d'amidure de sodium. L'ammoniac, après ce traitement, est entièrement absorbé dans l'eau distillée.

*Acétylène.* — L'acétylène a été préparé à partir de carbure de calcium industriel.

Ce gaz a également été purifié, d'abord par passage dans un barboteur à acide sulfurique concentré et après par quatre tubes, d'une longueur de 50 cm. et d'un diamètre de 1 cm. 3; les deux premiers sont remplis de bichromate de potassium, le troisième de soude caustique et le quatrième d'anhydride phosphorique. L'acétylène, ainsi purifié, est complètement absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal.

---

Nous avons aussi fait quelques essais avec de l'ammoniac et de l'acétylène qui, avant d'entrer en réaction, ont été fractionnés. Pour l'ammoniac il suffit de le faire passer dans un récipient refroidi à la neige carbonique où il se liquéfie, et d'où on peut le laisser se dégager à nouveau. Quant à l'acétylène on le solidifie à l'aide de l'air liquide. Revenu à la température ordinaire il se sublime lentement.

Les essais avec ces gaz d'une grande pureté n'ont pas donné des résultats qui diffèrent des autres.

#### Appareil et détails d'un essai.

Environ 2 décigrammes de calcium distillé sont placés dans un tube en U, de verre ordinaire ou de verre pyrex.

Le tube en U communique avec les générateurs des gaz ammoniac et acétylène — par B — ainsi que — par C — avec un tube abducteur qui débouche sous le mercure. On peut faire réagir le gaz en question en tournant le robinet correspondant (voir fig. 3).

L'appareil est entièrement en verre et toutes ses parties sont soudées les unes aux autres. Dans le cas où le tube en U est en pyrex on est obligé de faire les joints avec les autres parties de l'appareil à l'aide du mastic Golaz.

Le tube en U est d'abord rempli d'ammoniac et dès qu'on a introduit le calcium, la branche A est tout de suite scellée à l'endroit de l'étranglement.

Le tube en U est alors entouré de neige carbonique placée dans un vase Dewar. On fait arriver l'ammoniac qui se condense dans le tube par suite du refroidissement, et qui pro-

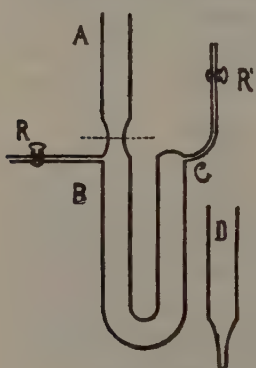


Fig. 2.

voque la formation du calcium-ammonium, produit bleu foncé ou mordoré, peu soluble dans l'ammoniac liquide qu'il fixe cependant en donnant une pâte <sup>(1)</sup>.

Quand le calcium-ammonium a rempli la courbure du tube en U on arrête le courant d'ammoniac et on fait passer l'acétylène.

L'acétylène réagit en donnant un précipité blanc, encore moins soluble dans l'ammoniac liquide que le calcium-ammonium. Ce corps blanc est l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium signalé par Moissan.

On accélère fortement la réaction en enlevant de temps en temps le mélange réfrigérant, car, l'ébullition de l'ammoniac provoquée par l'élévation de la température, agite vivement toute la masse.

La formation d'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium est terminée quand le corps solide dans le tube en U est complètement blanc et l'ammoniac surnageant a perdu toute coloration bleue.

<sup>(1)</sup> MOISSAN, *An. de Chimie et de Physique*, 1899, p. 324.

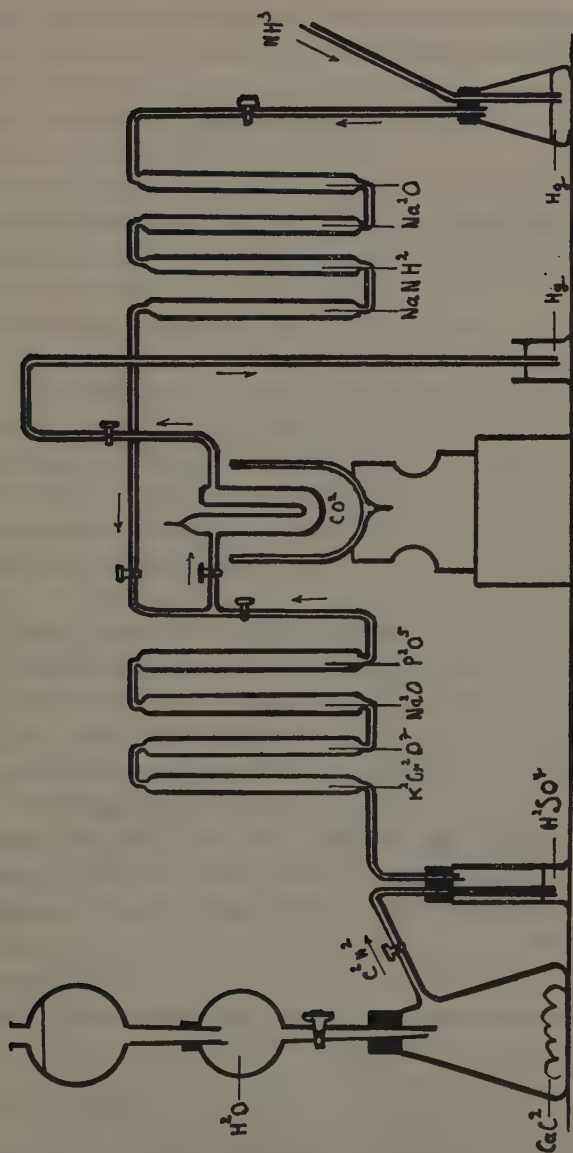


Fig. 3.

On enlève alors le mélange réfrigérant et, après avoir laissé se dégager les gaz en excès, on ferme le robinet qui amène l'acétylène.

La figure 3 représente le dispositif pour cette phase de l'opération.

On chauffe ensuite le tube en U jusqu'à 150° au moyen d'un bain d'huile, les gaz provenant de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium sortant par le tube abducteur débouchant sous le mercure.

Après ce chauffage à 150° Moissan a traité le produit restant par l'eau dans le vide.

Nous avons cependant continué le chauffage jusqu'aux températures supérieures à 150°. Dans ce but le tube en U, fermé à l'aide des robinets R et R' est retiré de l'appareil et mis en communication avec la trompe à mercure. Après avoir fait le vide dans les tubes de jonction, on ouvre le robinet conduisant au tube en U, et on le chauffe au moyen d'un four électrique.

Pour pouvoir ensuite traiter le produit chauffé par l'eau, on soude un entonnoir D à l'autre branche du tube en U que l'on remplit avec de l'eau distillée et bouillie. Alors on n'a qu'à ouvrir le robinet pour introduire l'eau dans le tube.

Quant aux analyses de gaz nous les avons faites sur la cuve à mercure. Les réactifs absorbants employés sont : pour l'ammoniac, l'eau distillée ; pour l'acétylène, du chlorure cuivreux ammoniacal ou le réactif de MM. Lebeau et Damiens <sup>(1)</sup>, savoir : une solution alcaline d'iodomercurate de potassium.

#### La décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium que nous avons préparé a toujours été d'un beau blanc.

---

<sup>(1)</sup> LEBEAU ET DAMIENS. *An. de Chimie et de Physique*, 1917, p. 240.



Abandonné à la température ordinaire dans le vide le corps commence cependant à prendre une nuance brune. A mesure qu'on augmente la température, la coloration devient plus foncée et on arrive, vers la température de  $500^{\circ}$ , à obtenir un produit complètement noir.

Nous avons traité le produit noir par l'eau, nous avons dissous la chaux formée et nous avons soigneusement lavé le résidu noir; nous avons alors constaté que ce dernier est constitué par du charbon.

Outre cette mise en liberté de charbon on est frappé par le grand dégagement de gaz qu'on obtient pendant le chauffage au-dessus de  $150^{\circ}$ .

Les analyses montrent que ce gaz est constitué par de l'ammoniac, de l'acétylène et de l'hydrogène, ce dernier en plus grande quantité. Le dégagement continue jusqu'aux températures assez élevées.

Pendant le chauffage de  $150^{\circ}$  à  $500^{\circ}$ - $600^{\circ}$  on obtient généralement un gaz qui contient environ 75 o/o d'hydrogène. Mais, si l'on travaille avec grande précaution en élevant la température très lentement et proportionnellement au dégagement, on arrive à recueillir un gaz qui est de l'hydrogène ne renfermant que des traces d'ammoniac et d'acétylène.

En traitant le corps chauffé — soit à  $150^{\circ}$  soit à  $400^{\circ}$ ,  $500^{\circ}$ ,  $600^{\circ}$  — par l'eau, il se dégage un gaz. La réaction est très violente et se produit avec un grand dégagement de chaleur. Le gaz dégagé est constitué pour la plus grande partie par de l'acétylène. Il contient aussi de l'ammoniac et de l'hydrogène, seulement ces deux gaz sont en proportions inférieures. La décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium s'effectue alors en donnant à côté du carbure de calcium — qui fournit l'acétylène — des composés qui, traités par l'eau, dégagent de l'ammoniac et de l'hydrogène.

Le résidu solide dans le tube en U renferme du cyanure de calcium, de la cyanamide et, naturellement, de la chaux formée par l'eau et du charbon mis en liberté. Le cyanure

et la cyanamide ont été caractérisés dans le filtrat aqueux. Le cyanure est précipité sous la forme de bleu de Prusse  $(\text{Fe}(\text{CN})^6)^3\text{Fe}^4$ . La cyanamide est précipitée sous la forme de cyanamide d'argent —  $\text{Ag}^2\text{CN}^2$  — après avoir fait digérer dans l'eau pendant 12 heures le produit chauffé (1).

Par la méthode de Kjeldahl nous avons également caractérisé des composés azotés de calcium solubles dans l'eau.

La décomposition se produit aussi avec mise en liberté de calcium. Nous avons montré ce fait par l'expérience suivante :

L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium est préparé dans un tube de fer fermé à une extrémité et placé dans un tube de pyrex. Pendant la préparation le tube de pyrex est fermé avec un bouchon en caoutchouc traversé par les tubes d'arrivée et de départ des gaz.

Après avoir chauffé le produit à  $150^\circ$  sous la pression atmosphérique, on remplace le bouchon primitif par un autre, traversé par un tube de fer refroidi intérieurement et par un tube de verre communiquant avec la pompe à vide.

Ensuite on chauffe la partie de l'appareil où se trouve le tube de fer renfermant l'acétylure en aspirant les gaz dégagés.

Le dispositif est semblable à celui dont nous nous sommes servi pour la distillation fractionnée du calcium.

A  $600^\circ$ - $700^\circ$  le tube de pyrex devient mou et se colle autour du tube de fer sans se briser et sans laisser entrer l'air. Nous avons chauffé jusqu'à  $900^\circ$  pendant 3 à 4 heures.

Après le chauffage le tube de fer intérieurement refroidi porte une couche goudronneuse ayant une odeur aromatique et provenant des produits de la polymérisation de l'acétylène. Quand on traite la couche avec l'acide chlorhydrique il se dégage un gaz, et dans la solution obtenue on précipite le calcium sous la forme d'oxalate.

---

(1) R. PEROTTI. *Gazz. chim. ital.*, 35, II, p. 228 ; *Chem. Ztrbl*, 1905, II, p. 1053.

Nous ajoutons ici que nous avons essayé la préparation du carbure de calcium d'après la méthode de Moissan en décomposant le calcium-ammonium en amidure de calcium avant le traitement par l'acétylène. Cet essai a donné des phénomènes semblables à ceux qui viennent d'être décrits.

### Discussion de la décomposition.

Dans le tableau suivant nous avons calculé les chiffres trouvés dans quelques-uns de nos essais ramenés à un poids de calcium de 1 gr.

En examinant ce tableau on remarquera tout de suite que la décomposition est très variable suivant les conditions dans lesquelles elle se produit. On a l'impression que la décomposition n'est pas une décomposition simple, mais que plusieurs réactions se superposent.

Quant aux quantités de gaz dégagées on voit que le volume obtenu par chauffage augmente avec la température, tandis que le volume dégagé par action de l'eau diminue.

Chauffage à 150°		Chauf- fage à °C.	o/o — o° — 760 mm.							
			dégagé par chauffage				dégagé par traite- ment à l'eau			
pres. atm.	vide		cc.	NH <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	H <sup>2</sup>	cc.	NH <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	H <sup>2</sup>
—	vide	150	—	—	—	—	407	4	75	21
atm.	—	150	—	—	—	—	520	4	71	25
atm.	—	400	137	11	18	71	306	7	89	4
atm.	—	500	172	4	13	83	326	6	75	19
—	vide	600	187	2,5	0,5	97	218	19	66	15
atm.	—	700	393	—	—	—	194	6	80	14

L'ammoniac dans le gaz obtenu par chauffage provient naturellement de l'ammoniac qui est encore lié au produit à 150°. La teneur en acétylène s'explique aussi de façon analogue.

C'est cependant la teneur en hydrogène qui caractérise le gaz dégagé par chauffage, car l'hydrogène est toujours en quantité supérieure, et dans un essai nous avons même obtenu ce gaz presque pur.

En même temps que l'hydrogène se dégage le dépôt de charbon se produit. Il semble qu'il existe un rapport intime entre ces deux phénomènes.

En réalité on sait que l'acétylène chauffé aux températures peu élevées se décompose en hydrogène et en carbone amorphe.

Or, au-dessus de 150° la décomposition de l'acétylène intervient dans la décomposition de l'acétylure.

Dans les gaz recueillis après traitement par l'eau on s'explique tout naturellement la présence de l'ammoniac, de l'acétylène et de l'hydrogène en supposant que par chauffage il se forme des corps qui, traités par l'eau, donnent ces gaz.

On peut admettre que l'acétylène est due à la formation de carbure de calcium.

Pour l'ammoniac on pourrait supposer comme origine : la cyanamide de calcium —  $\text{CN}^2\text{Ca}$  — l'amidure de calcium —  $(\text{CH}^2)^2\text{Ca}$  — et l'azoture de calcium —  $\text{N}^2\text{Ca}^3$ .

Cependant, il est peu probable que l'ammoniac soit dû à la cyanamide de calcium, car la décomposition par l'eau de ce corps est très lente et non immédiate comme dans nos essais.

La formation de l'amidure de calcium est très vraisemblable. Car, on prépare l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium à partir du calcium-ammonium, qui se décompose en donnant de l'amidure. On peut aussi très bien supposer la formation de l'amidure pendant la décomposition même de l'acétylure.

Mais il n'est guère vraisemblable, cependant, que l'amidure de calcium subsiste jusqu'aux températures auxquelles nous avons chauffé le produit.

Il faudrait plutôt envisager une décomposition de l'amidure en azoture et en ammoniac.

Or, en admettant que l'ammoniac dégagé par l'eau soit dû à l'azoture de calcium, on trouve encore une origine pour l'ammoniac dégagé par chauffage.

Quant à l'hydrogène dégagé par traitement à l'eau il peut-être dû au calcium libre ou à l'hydrure de calcium.

Nous avons vu que l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium se décompose avec mise en liberté de calcium. Mais, bien que nous ayons réussi à recueillir du calcium sur le tube de fer refroidi, il n'est pas vraisemblable qu'il puisse rester inattaqué dans le tube en U, car, tandis que grâce au tube de fer refroidi le métal alcalino-terreux est enlevé du centre de réaction, il reste dans le cas du tube en U dans une atmosphère de gaz actif et chaud.

Il nous semble plus vraisemblable que l'hydrogène dégagé par l'eau est dû à l'hydrure de calcium provenant éventuellement du calcium mis en liberté dans l'atmosphère riche en hydrogène.

A côté de ces réactions il y a encore la possibilité d'autres transformations, rendant la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium plus compliquée.

Par exemple, la dissociation du carbure de calcium peut intervenir dans la mise en liberté du calcium. Peut-être le calcium libéré est-il entièrement dû à cette dissociation. Car MM. Briner et Kuhne ont montré que, quand on chauffe le carbure de calcium industriel à  $900^{\circ}$ - $1.000^{\circ}$  pendant longtemps, il se décompose en ses éléments <sup>(1)</sup>.

L'acétylène dégagé subit toujours une polymérisation. C'est ainsi que nos produits étaient accompagnés d'une

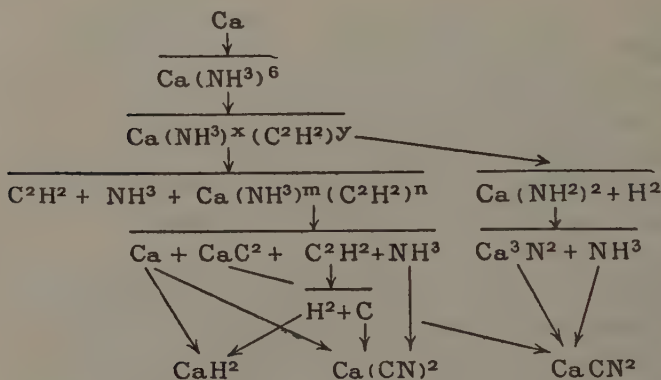
---

(1) E. BRINER et A. KUHNE. *Compt. Rend.*, t. CLVI, p. 620.

odeur aromatique et que nous avons vu se condenser des petites gouttelettes d'un liquide jaunâtre dans les parties froides de nos tubes.

Enfin il faut tenir compte également des réactions donnant du cyanure de calcium et de la cyanamide; on ne peut que faire des suppositions sur leur mécanisme.

Nous avons cherché à établir un tableau représentant d'une façon simple la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium. Il convient cependant de préciser que ce tableau représente la décomposition uniquement d'une façon schématique, et que le système est en réalité beaucoup plus compliqué, les réactions qui se produisent interférant l'une avec l'autre.





## DEUXIÈME PARTIE

## Etude sur le Calcium-Ammonium.

Les essais sur l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium qui viennent d'être décrits nous ont conduits à reprendre également l'étude du calcium-ammonium, surtout celle de sa décomposition.

Bien que nous ne soyons pas arrivés à expliquer plus profondément les réactions de l'acétylure à partir de la décomposition du calcium-ammonium, nous pouvons cependant, par suite de nos études, fournir quelques contributions à la connaissance de ce composé.

Moissan, au cours de ses recherches sur le calcium et ses composés, est le premier à avoir étudié le calcium-ammonium <sup>(1)</sup>.

Il prépara le corps solide à partir du calcium cristallisé et de l'ammoniac à une température de  $+15^{\circ}$  à  $+20^{\circ}$ , et établit pour le composé, dont il décrivit les propriétés, la formule  $\text{Ca}(\text{NH}^3)^4$ .

Plus tard, Kraus montra que la formule du calcium-ammonium doit être écrite  $\text{Ca}(\text{NH}^3)^6$  <sup>(2)</sup>.

Les résultats de Kraus ont récemment été confirmés par MM. Wilhelm Biltz et Gustav F. Hüttig, qui ont établi et décomposé le système calcium-ammonium isothermiquement <sup>(3)</sup>.

A propos de la préparation du calcium ammonium, Moissan indique que, si l'on opère à une température plus basse que  $+15^{\circ}$ , le calcium-ammonium solide fixe du gaz ammoniac et devient pâteux. Biltz et Hüttig ne nient pas le fait.

---

(1) H. MOISSAN, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVII, p. 685.

(2) C. A. KRAUS, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1908, t. XXX, p. 653.

(3) W. BILTZ et G. F. HÜTTIG, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 1920, t. CXIV, p. 241.

Nous avons préparé le calcium-ammonium solide à des températures variant entre  $+ 30^{\circ}$  et  $- 15^{\circ}$ , mais n'avons jamais eu un corps plus ou moins pâteux.

Cette différence de résultat provient peut-être du calcium employé. Moissan faisait cristalliser son calcium par refroidissement d'une solution de calcium dans du sodium liquide. Biltz et Hüttig se sont servi du calcium industriel. Le métal dans les deux cas contenait alors des traces de sodium.

Nous avons employé du calcium débarrassé de sodium par distillation fractionnée dans le vide. On sait que le sodium-ammonium est liquide, et l'on pourrait peut-être en conclure que les traces de sodium dans le calcium jouent un rôle pour la fixation de l'ammoniac, donnant au calcium ammonium l'état pâteux aux températures inférieures à  $+ 15^{\circ}$ .

Comme nous l'avons déjà mentionné, Moissan signale  $+ 20^{\circ}$  comme la limite supérieure de température pour la formation du métal ammonium.

Nous avons pu réaliser sa préparation à des températures voisines de  $+ 30^{\circ}$ , grâce à une surpression d'environ 35 mm., et nous n'avons aucune raison de penser qu'elle ne marche pas aux températures encore plus élevées.

Biltz et Hüttig indiquent que le calcium en morceaux n'absorbe pas l'ammoniac à  $0^{\circ}$  et à 87 mm. de pression et que, même avec le calcium très divisé et avec de l'ammoniac sous une surpression allant jusqu'à une atmosphère, l'attaque n'est pas très vive.

Pour nos préparations, nous n'avons pas employé le calcium divisé, mais en cristaux, et pour un de nos essais fait à une température supérieure à  $+ 20^{\circ}$ , nous nous sommes même servi de calcium industriel, qui, ayant été fondu, était devenu très compact (Voir la photo fig. 4 petit cylindre dans le pèse-filtre à gauche).

Le calcium-ammonium a été identifié soit à l'aide des analyses (traitement par l'eau), soit d'après les phénomènes de coloration indiqués par les travaux antérieurs : rouge doré

pour l'hexamine de calcium —  $\text{Ca}(\text{NH}^3)^6$  — bleu, plus ou moins foncé pour celui-ci avec de l'ammoniac en excès, blanc pour le produit de décomposition  $\text{Ca}(\text{NH}^2)^2$  — amidure de calcium).

Quant à la décomposition du calcium-ammonium, elle peut se produire de différentes façons : sous la pression du



Fig. 4.

gaz dégagé, ou en enlevant l'ammoniac lié au calcium en faisant le vide au-dessus du corps.

La première décomposition est déjà signalée par Moissan, qui dit que le calcium-ammonium se décompose en donnant l'amidure de calcium en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniac.

M. Kraus a donné l'équation à partir de l'hexamine :



Nos analyses de gaz ont vérifié ces résultats de M. Kraus. Mais, alors que Moissan indique la décomposition comme

très facile, nous avons constaté que, s'il est vrai que la réaction commence tout de suite, il persiste cependant après chauffage à 200° des traces bleues dans l'amidure.

La décomposition effectuée dans le vide nous semble plus intéressante.

Moissan constate que, si l'on porte le calcium-ammonium à la température de 30° dans le vide, l'ammoniac se dégage complètement, et il reste dans le tube un mélange d'amidure de calcium et de calcium métallique, d'une couleur blanche en poudre cristalline.

Biltz et Hüttig arrivent aussi à enlever l'ammoniac et à obtenir le métal très divisé d'une couleur grise. Ils opèrent à basse température, vers 0°.

Nous avons repris l'étude de cette décomposition dans le vide, et avons constaté qu'en élevant la température, on peut avoir une décomposition du calcium ammonium d'une façon explosive, avec incandescence et dégagement de chaleur assez grand pour briser un appareil de verre ordinaire. Le pyrex résiste. Cette décomposition, croyons-nous, n'avait jamais été observée auparavant, peut-être à cause de l'emploi du verre ordinaire qui, en général, se brise au moment de la réaction.

L'explosion a lieu avec un dégagement de gaz hydrogène. En même temps, il y a formation d'hydrure et d'azoture de calcium. Les deux corps ont été reconnus par le gaz qu'ils dégagent quand on les traite par l'eau : l'azoture donne de l'ammoniac et l'hydrure donne de l'hydrogène. L'hydrogène pourrait aussi se dégager à partir du calcium libre ; mais cela ne nous paraît pas vraisemblable, parce qu'il faudrait admettre que du calcium à l'état incandescent puisse rester inattaqué en présence d'hydrogène en excès. D'ailleurs, on aperçoit nettement des fragments ayant l'aspect de la chaux vive, qui constituent l'hydrure, à côté d'une poussière jaune qui est de l'azoture.

La décomposition explosive ne se produit pas toujours à

la même température. Nous l'avons réalisée à 34°, 51°, 58°, 60°, 100°.

La différence de température s'explique par la différence de pression au moment de l'explosion. En réalité, une de nos recherches semble confirmer cette opinion : un dégagement brusque de gaz, qui avait eu lieu à un moment où la pompe à vide fonctionnait faiblement, a été arrêté, et nous avons eu l'explosion véritable à une température plus élevée, quand le vide fut à nouveau convenable.

Quand les produits de la décomposition explosive sont traités par l'eau, on remarque que le gaz se dégage en deux portions. Le gaz qui se dégage immédiatement est formé d'hydrogène et d'ammoniac, le premier en quantité supérieure. On recueille ce gaz et on arrive à obtenir un bon vide dans l'appareil, puis, après quelque temps, commence à froid un nouveau dégagement, très lent, de gaz ammoniac.

Ce dégagement retardé — qui peut facilement passer inaperçu — pourrait s'expliquer par la formation d'un premier enduit superficiel de chaux, peu perméable, qui isolerait momentanément certaines particules d'azoture.

Seulement, si cela était exact, la couche qui entoure l'azoture ne devrait pas toujours en renfermer la même quantité, tandis que le gaz dégagé au début, a toujours à peu près la même composition. Nous avons trouvé :

Explosion à	Gaz dégagé au début par traitement à l'eau	
34°	30,6 o/o NH <sup>3</sup>	69,4 o/o H <sup>2</sup>
51°	33,6 »	66,4 »
58°	32,3 »	67,7 »
60°	33,3 »	66,7 »

Par conséquent, le dégagement paraît être dû à l'azoture et à l'hydrure en proportions constantes, ce qui ne permet

pas d'admettre l'existence d'une couche plus ou moins étendue.

On peut également supposer la formation d'un corps, difficilement attaquable par l'eau en dégageant de l'ammoniac.

Cette dernière hypothèse ne nous satisfait pas plus que la première.

Quant à la décomposition explosive, nous avons cherché à l'expliquer par différentes hypothèses.

Biltz et Hüttig arrivent à enlever tout l'ammoniac du calcium-ammonium préparé à basse température en travaillant dans le vide et sans élever la température au-dessus de celle du laboratoire. Ils obtiennent un calcium très divisé. L'existence d'un corps  $\text{Ca}(\text{NH}^3)^6$  paraît être prouvée par Kraus, Biltz et Hüttig — existence que nous avons d'ailleurs confirmée par sa décomposition. On peut donc supposer que, sous une pression très faible et au dessus d'une certaine limite de température, le calcium libre, très divisé, absorbe l'azote et l'hydrogène de l'ammoniac de l'hexamine.

Une autre hypothèse est également vraisemblable, celle de la décomposition spontanée d'un calcium-ammonium peu stable, en azoture et hydrure de calcium. Le cas le plus simple serait le suivant :  $2\text{Ca}^2(\text{NH}^3) = \text{Ca}^3\text{N}^2 + \text{CaH}^2 + 2\text{H}^2$ .

Il faut alors admettre l'existence d'une série de composés entre le calcium et l'ammoniac, car le composé  $\text{Ca}(\text{NH}^3)^6$  est déjà bien défini, et le calcium-ammonium de Moissan —  $\text{Ca}(\text{NH}^3)^4$  — dont il a montré la composition par synthèses et par analyses, peut être rangé sans difficulté sous la dénomination générale de calcium-ammonium.

L'existence de séries de composés comme celle-là n'est pas sans parallèle en chimie. Ainsi on a trouvé que l'iode avec l'ammoniac peut fournir des corps de formules :





pour lesquels la quantité d'ammoniac contenue dans les composés augmente quand la température de préparation s'abaisse (1).

Pareillement Biltz et Hüttig à 0° ont trouvé pour le calcium-ammonium la formule  $(\text{NH}^3)^6\text{Ca}$ , Moissan entre 15° et 20° a reconnu le corps  $(\text{NH}^3)^4\text{Ca}$ , et aux températures encore plus élevées, nous avons montré l'existence possible de composés encore plus pauvres en ammoniac.

---

En ce qui concerne la partie expérimentale, nous avons travaillé sans aucune interruption, et dans un appareil entièrement en verre, les différentes parties de celui ci étant liées les unes aux autres par des soudures. Voici les détails d'un essai : Un poids déterminé de calcium, fractionné dans le vide, est placé dans un tube en U de pyrex qui est d'abord rempli d'ammoniac sec et pur. Le tube en U, de la même construction que celui employé pour l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium, est fermé au chalumeau. L'ammoniac arrive par une des branches du tube, et après avoir passé sur le calcium il sort par la chute d'une pompe à mercure. Le calcium-ammonium se forme très rapidement en augmentant de volume et en dégageant de la chaleur. Le courant d'ammoniac est arrêté après avoir agi sur une quantité de calcium d'environ 0 g. 1 pendant à peu près 3 heures. Ensuite, on fait le vide à l'aide d'une pompe à vide de Gaede, et on maintient le vide en chauffant le tube en U au moyen d'un bain-marie. Au moment où l'explosion se produit, on tourne le robinet conduisant à la pompe Gaede, et on recueille le gaz dégagé par la trompe à mercure. Ayant enlevé tout ce gaz, on coupe la communication avec l'appareil à ammoniac, on soude sur cette branche libérée du tube en U un entonnoir qui est rempli d'eau distillée et bouillie.

---

(1) GMELIN-KRAUT, *Handbuch der anorganischen Chemie*, t. II, p. 380.



On introduit l'eau par le robinet; la réaction avec les produits d'explosion se fait immédiatement, et enfin, on recueille les gaz dégagés à l'aide de la trompe.

Après quelques heures, on peut commencer à recueillir le gaz provenant du dégagement lent.

---

### TROISIÈME PARTIE

#### Etude de la formation du carbure de calcium à partir de ses éléments.

##### *Préparation par chauffage dans le four à résistance.*

On vient de voir que nous n'avons pas pu obtenir le carbure de calcium pur à partir de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

D'après les indications trouvées dans la littérature, on ne peut pas non plus avoir un produit chimiquement pur par les méthodes employées dans l'industrie : réduction de la chaux ou du carbonate de calcium par du charbon. Du reste, nous n'étions pas outillé pour ce genre de recherches, nous avons donc entrepris l'étude de la préparation du carbure à partir de ses éléments.

Wöhler a montré qu'un alliage de calcium et de zinc chauffé aux températures élevées avec du charbon donne une combinaison entre le calcium et le carbone, qui dégage de l'acétylène quand on le traite par l'eau <sup>(1)</sup>. Mais Wöhler n'a pas poursuivi l'étude de cette question.

Moissan a le premier reconnu la formation du carbure de calcium à partir de ses éléments d'une façon indiscutable.

Il a montré la combinaison directe du calcium et du carbone en chauffant au rouge le calcium métallique et le carbone amorphe dans un creuset de porcelaine <sup>(2)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> WÖHLER, *Ann.* 1862, t. CXXIV, p. 220.

<sup>(2)</sup> MOISSAN, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVII, p. 917.

D'autre part, il a indiqué que, quand on électrolyse du chlorure de calcium fondu — ou un mélange de chlorure de calcium et de fluorure de calcium — dans un creuset de charbon, qui en même temps sert de cathode, le calcium métallique précipité sur la cathode forme du carbure de calcium avec celle-ci <sup>(1)</sup>. Le carbure est ici formé à une température qui ne dépasse guère 650° ; seulement, la quantité obtenue est extrêmement faible.

Enfin, Knecht <sup>(2)</sup> a montré que si l'on chauffe un morceau de calcium métallique placé sur du charbon de bois jusqu'à ce que le calcium s'enflamme, celui-ci pénètre dans le charbon en formant du carbure de calcium.

Par ces méthodes on ne peut évidemment pas obtenir le carbure pur. Quand on se souvient de la facilité avec laquelle le calcium se combine avec les autres éléments aussitôt que la température s'élève à 200°-300°, on comprend que — dans les conditions précitées — on ne peut pas éviter la formation de l'oxyde et du nitrure, même si l'on opère avec des matières premières très pures.

Pour cette raison, nous avons considéré comme indispensable d'éviter l'influence de l'atmosphère, et nous avons travaillé dans le vide, dans un gaz inactif, ou sous la pression de la vapeur de calcium.

Le calcium employé était du calcium industriel débarrassé de sa couche d'oxyde.

Comme carbone nous nous sommes servi du charbon de sucre ou du noir de fumée, calciné au rouge dans un courant de chlore.

Le calcium a toujours été employé en grand excès, et pour provoquer un contact intime, entre les corps réagissants, nous l'avons quelquefois percé de petits trous dans lesquels nous avons placé le charbon.

Les essais dans le vide et dans un gaz inactif (argon) ont

(1) MOISSAN, *Compt. Rend.*, 1904, t. CXXXVIII, p. 661.

(2) KNECHT, *Ber.*, 1908, t. XLI, p. 498.

été faits en plaçant les matières premières dans l'appareil que nous avons déjà employé pour la distillation du calcium dans le vide <sup>(1)</sup>.

Tout d'abord, nous avons constaté qu'il n'y a pas de réaction appréciable entre le calcium métallique et le charbon libre au-dessous du point de fusion du métal. Ainsi nous avons chauffé 2 g. de charbon et 8 g. de calcium à une température d'environ 700° pendant 50 heures sans remarquer aucune carburation du calcium.

Moissan a trouvé qu'il peut se former du carbure à 650°. Mais il faut se souvenir que le calcium agissant dans ce cas-là porte une charge électrique, et se combine au moment où il se décharge.

Dès qu'on dépasse le point de fusion du calcium, on a formation de carbure. Mais la distillation du calcium s'effectue beaucoup plus vite que la réaction. Le résultat est alors qu'on distille le calcium, tandis que le charbon, renfermant des traces de carbure de calcium, reste dans le tube de fer.

C'est pour diminuer la vitesse de distillation du calcium que nous avons rempli l'appareil d'un gaz inactif. Nous avons employé de l'argon, qui a été soigneusement purifié par passage sur de la tournure de calcium chauffé à 500°, qui retient des impuretés, telles que l'azote et l'hydrogène.

Dans ce cas, le tube de quartz correspond avec l'atmosphère extérieure au moyen d'un tube de verre, d'une longueur de 90 cm., qui traverse le bouchon et débouche sous le mercure. L'essai est ainsi fait à peu près sous la pression atmosphérique.

Il semble cependant qu'une atmosphère d'argon à cette pression empêche la distillation du calcium à son point de fusion, d'une façon très appréciable, car nous avons chauffé pendant 6 heures à 800°-850° sans recueillir de calcium sur notre tube de fer refroidi.

---

(1) *Thèse*, p. 6.

Donc, bien que le calcium ait fondu (il était très déformé), on n'a pas obtenu d'atmosphère de calcium dans l'appareil. Comme la quantité de carbure obtenue après ce long chauffage était aussi faible qu'avant, nous avons pensé que la combinaison de carbone et de calcium se ferait plus rapidement en faisant agir le métal à l'état de vapeur.

#### Préparation sous la pression de calcium à l'état de vapeur.

Dans le but de réaliser cette condition, nous avons employé le dispositif suivant :

Un tube de fer, d'une épaisseur de 1 mm., d'une longueur de 10 cm. et d'un diamètre de 2 cm., est fermé à une extrémité par un fond soudé. On introduit du charbon et un excès de calcium. On place ensuite le tube dans l'eau ou on l'entoure d'une étoffe humide — et on ferme à l'aide d'une rondelle de fer l'autre extrémité du tube — que l'on soude également d'une manière autogène. Cette rondelle est percée d'un trou de 2 mm. environ de diamètre et munie d'un tube de fer de même diamètre et d'une longueur de 15 à 20 cm. Il y a ainsi communication entre l'atmosphère et l'intérieur du tube pendant qu'on soude, et la soudure, par conséquent, peut être faite sans aucune fuite.

On met ensuite l'appareil en communication avec la pompe à vide au moyen d'un tube de verre fixé avec du mastic Golaz au tube du bouchon. Ce tube de verre porte un étranglement. On fait le vide, on chauffe à 600° pour enlever les gaz occlus, et on ferme au chalumeau à la hauteur de l'étranglement. Pour fermer définitivement, on chauffe le tube de fer adapté au bouchon au rouge vif sur une longueur d'environ 3-4 cm., et on l'aplatit à coups de marteau. Pendant cette opération, le morceau de tube de verre — qui a servi pour faire le vide — est refroidi pour éviter la fusion du mastic.

De cette manière on a enfermé les matières premières de telle façon qu'elles peuvent réagir aux températures assez élevées pour maintenir le calcium à l'état de vapeur.

Le tube de fer fermé est ensuite placé dans le tube de quartz qu'on a déjà employé. On maintient aussi le vide dans celui-ci pendant le chauffage, et on travaille alors avec un double vide dans l'appareil. En définitive, tout le dispositif se résume dans la figure suivante :

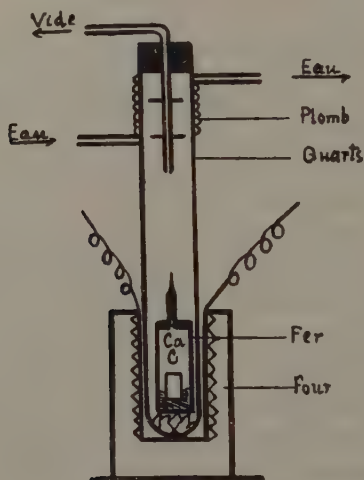


Fig 5.

Dans cet appareil nous avons réussi la préparation du carbure, bien qu'il ne se présente pas sous l'aspect attendu.

La formation commence — comme nous l'avons déjà indiqué — dès qu'on a du calcium sous forme de vapeur, mais naturellement, la vitesse de réaction augmente avec la température.

Cependant la vitesse de réaction n'est pas très grande aux températures relativement basses. Ainsi, en employant 5 g. de calcium et 2 g. de charbon chauffés à 850°-875° pendant 17 heures, il est resté encore 7 o/o de charbon qui n'a pas réagi. Et, avec 11 g. de calcium et 5 g. de charbon chauffés à 1025°-1050° pendant 10 heures, il est resté 1,5 o/o de charbon libre. Après avoir chauffé 14 g. de calcium et

4 g. de charbon à  $925^{\circ}$ - $975^{\circ}$  pendant 45 heures, nous sommes cependant arrivés à obtenir un carbure qui ne renfermait pas de charbon libre.

Le calcium en excès se sépare nettement du carbure formant une couche métallique à la partie supérieure du tube. S'il en reste de petites quantités dans le carbure, il suffit de chauffer le produit dans l'appareil dont nous nous sommes servi pour la distillation du calcium. Alors l'excès de calcium se condense sur le tube refroidi, et il nous reste le carbure pur.

On pourrait donc croire que nous sommes arrivés à notre but ; malheureusement, le carbure obtenu se distingue du carbure pur, décrit antérieurement, parce qu'il est complètement noir.

Ce carbure, qui est aussi noir que le noir de fumée, se décompose avec rapidité dans l'air en dégageant de l'acétylène. Il se transforme en une chaux d'une couleur beaucoup plus blanche que celle qui provient du carbure industriel.

La couleur noire ne peut pas être due au charbon libre. Car nous avons préparé du carbure où tout le charbon avait réagi, et il était aussi noir. D'ailleurs, dans les cas où notre carbure contenait encore du charbon, nous l'avons comparé avec celui du commerce. Nous avons trouvé que le carbure grisâtre de l'industrie renferme, au moins, une quantité de charbon libre double de celle de notre carbure noir. Le carbure du commerce peut contenir jusqu'à 6 o/o de charbon libre. Celui dont nous nous sommes servi pour faire la comparaison contenait 2,4 o/o de charbon, tandis que notre produit noir n'en renfermait que 1,5 o/o.

Cependant, l'analyse montre que notre carbure renferme une quantité notable de fer — qui provient naturellement du tube de fer. Tandis que le carbure du commerce renferme de 0,2 à 0,9 o/o de Fer, notre carbure en contient de 0,2 à 1,6 o/o.

D'autre part Moissan a montré que la présence de fer,



même en faible quantité, donne au carbure une coloration foncée <sup>(1)</sup>.

Attribuant donc la couleur noire à la présence du fer nous avons essayé de nous débarrasser du fer en plaçant le mélange dans un tube en alundum, que nous enfermons ensuite dans le tube de fer. Cependant, après avoir chauffé pendant 8 heures 3 g. 5 de calcium et 1 g. 5 de charbon à 950°, nous avons constaté, que le carbure formé — qui ne contient que les faibles traces de fer provenant du calcium — est aussi noir que précédemment, même les morceaux qui ne renferment pas du tout de charbon libre.

L'analyse montre cependant que le carbure obtenu contient de l'aluminium, qui, comme le fer, pourrait peut-être causer la coloration.

D'un autre côté, il est tout de même étonnant qu'une teneur de 0,2 à 1,6 0/0 de fer puisse donner une coloration si forte au produit; nous avons examiné de plus près les raisons pour lesquelles on attribue la couleur blanche au carbure de calcium pur, couleur que nous avons également cru constater dans les cas où il s'agissait d'une formation de faibles quantités de carbure.

Moissan, qui avait d'abord cru que le carbure de calcium avait une coloration brune, a plus tard constaté que le produit pur se compose de cristaux blancs et transparents.

D'autre part, si l'on regarde ses indications sur ce sujet, on remarque que son carbure pur est toujours préparé dans l'atmosphère. Il paraît alors très difficile d'éviter la formation de l'oxyde blanc.

En outre, il semble qu'il n'a pas analysé le carbure pur par la quantité d'acétylène qu'il dégage sous l'action de l'eau. Il semble s'être contenté d'examiner le corps au microscope après avoir constaté qualitativement qu'il dégageait exclusivement de l'acétylène par traitement à l'eau.

---

(1) H. MOISSAN. *Compt. Rend.*, 1908, t. CXXVII, p. 917.



Enfin, le carbure de calcium qu'il a employé pour préparer du carbure foncé à partir du carbure blanc en ajoutant du fer, est celui provenant de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium. Dans la première partie de ce travail nous avons montré que ce procédé ne donne pas un carbure pur.

Par conséquent, rien ne prouve d'une façon certaine que le carbure de calcium soit un produit blanc.

Il nous semble logique de tirer de nos expériences les conclusions suivantes :

Si le carbure de calcium primitivement blanc, peut prendre une teinte plus ou moins foncée sous l'influence de traces de fer, cette coloration peut également être provoquée par d'autres métaux, très divisés, par exemple par de l'aluminium.

Ou, même si l'on conserve l'opinion que la couleur du carbure de calcium est blanche, on pourrait envisager qu'il en existe une variété noire, prenant naissance dans les conditions spéciales où nous avons fait notre préparation.

Par exemple, il est possible que le carbure très divisé paraisse noir de même que beaucoup de métaux sous ce même état physique.

A propos de la préparation du carbure dans un tube en alundum, il faut ajouter que le produit ainsi obtenu est moins pur que par les autres procédés; le calcium en effet réagit sur l'alundum en mettant en liberté de l'aluminium. Le carbure de calcium est alors souillé de charbon, d'oxyde de calcium, d'aluminium, ce dernier à l'état métallique et sous la forme de carbure jaune.

Nous ne pensons pas que la réduction de l'alumine fondue par le calcium ait jamais été signalée.

### Préparation dans l'arc électrique.

Nous avons aussi fait quelques essais sur l'union directe du calcium et du charbon dans l'arc électrique.

Nous avons pris des ballons en pyrex de 700 et 3.000 cm<sup>3</sup> que nous avons munis de tubes latéraux pour l'introduction de baguettes en graphite Acheson. Ces baguettes sont fixées sur l'extrémité de tiges en cuivre, qui traversent des bouchons en caoutchouc fermant les tubes latéraux. Les bouchons en caoutchouc permettent une certaine mobilité aux baguettes en graphite. L'introduction de ces dernières par l'intermédiaire de cuivre diminue beaucoup l'action de la chaleur sur les bouchons.

Par le col du ballon on introduit une baguette de fer qui porte un morceau de calcium, fixé directement ou placé dans une capsule faite en une matière convenable (par ex. du fer ou du quartz). Le calcium peut aussi être placé dans un creuset de fer, intérieurement refroidi par l'eau.

Nous avons fait nos essais dans le vide ou sous une pression de 20 cm. d'un gaz inerte, l'argon.

Entre la baguette de graphite et le morceau de calcium nous avons établi l'arc. Le courant passe d'une baguette au calcium et du calcium à l'autre baguette. Par l'attaque, des particules sont violemment projetées dans le ballon, dont les parois se couvrent d'une couche, noire en cas de vide, blanche en cas d'argon. Le morceau de calcium fond par la chaleur au moins partiellement, mais la transformation en carbure n'est que superficielle.

L'appareil s'échauffe beaucoup sous l'action de l'arc, et il faut faire passer le courant pendant peu de temps et recommencer à différentes reprises.

La couche noire sur les parois du ballon devient grise dans une atmosphère humide. Si l'on y introduit du chlorure cuivreux ammoniacal on a la réaction de l'acétylène. Si l'on traite la couche par l'acide chlorhydrique il reste du char-

bon insoluble. Les particules projetées sont donc constituées par du carbure de calcium, du charbon et probablement aussi par du calcium. La couche blanche fournit aussi la réaction de l'acétylène, mais ne renferme pas de charbon.

Il nous semblait que le carbure de calcium formé par la première attaque sur le calcium était noir. Mais cette couleur peut aussi s'expliquer par un excès de charbon au point considéré. Après, on voit sur le morceau de calcium des masses fondues renfermant un excès de calcium.

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le creuset refroidi. On opère ici en réalité dans un creuset de calcium, car les parois froides du creuset de fer se recouvrent d'une couche de calcium solide, tandis que le métal reste fondu au milieu, c'est-à-dire à l'endroit où l'arc jaillit.

Bien qu'il y ait formation de carbure de calcium par la méthode citée ci-dessus, elle ne servira évidemment pas à la préparation du carbure pur en grandes quantités. Premièrement à cause des détériorations que subit l'appareil par la chaleur et qui ne permettent pas de travailler continuellement. Deuxièmement parce que la vitesse de réaction entre le calcium fondu et le charbon n'est pas assez grande pour permettre l'obtention d'un résultat avant l'échauffement exagéré de l'appareil.

---

## QUATRIÈME PARTIE

### Dissociation du carbure de calcium.

Le carbure de calcium subit, lorsqu'on le chauffe en vase clos, une transformation avec mise en liberté de carbone.

Moissan a observé ce phénomène aux hautes températures de son four, et il l'a expliqué comme une simple dissociation <sup>(1)</sup>.

---

(1) MOISSAN. *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVI, p. 302. Voir également thèse de M. MOREL-KAHN, présentée à la Faculté des sciences à Paris 1907.

M. Bredig a également indiqué que le carbure de calcium devient noir par chauffage. Mais il n'attribue pas ce phénomène au carbure lui-même, seulement il l'explique par la décomposition des hydrocarbures occlus et mis en liberté<sup>(1)</sup>.

Il semble aussi que la décomposition ait été observée par des industriels français, ainsi M. Friedrich — ancien directeur de la Société des produits azotés à Notre-Dame-de-Briançon — l'a expliqué comme une dissociation du carbure de calcium en ses éléments<sup>(2)</sup>.

MM. Erlwein, Warth et Beutner constatent la transformation quand le carbure est chauffé entre 500° et 1.500°. Ils enferment l'échantillon dans un tube de fer, et ils chauffent le carbure soit seul, soit en présence de sels, tels que le fluorure de calcium, le chlorure de calcium et le chlorure de sodium. Mais, n'ayant pas trouvé de calcium libre après la transformation et d'autre part le produit obtenu étant encore capable de fixer de l'azote, ils n'admettent pas une dissociation simple du carbure, mais envisagent une décomposition en charbon et en un sous-carbure de calcium<sup>(3)</sup>.

MM. Briner et Kuhne ont aussi étudié la transformation que le carbure de calcium subit par la chaleur<sup>(4)</sup>. Ils ont chauffé du carbure à 900° pendant 7 à 10 heures dans l'air et dans le vide. Ils traitent ensuite le produit chauffé par l'eau et par l'acide chlorhydrique, et ils constatent qu'il se forme ainsi uniquement de l'acétylène. Ils épuisent le résidu par l'éther et par du benzène et ils ne trouvent pas d'hydrocarbures liquides ou solides. Ils constatent enfin que la poudre noire restant est constituée par du charbon pur. Ils concluent par conséquent qu'un sous-carbure de calcium ne se forme pas par la transformation du carbure, et qu'il y a simple-

---

(1) BREDIG. *Zeitschrift für Electrochemie*, 1907, t. XIII, p. 605.

(2) Note de MM. BRINER et KUHNE. *Journal de Chimie physique*, 1914, t. XII, p. 432.

(3) ERLWEIN, WARTH et BEUTNER. *Zeitschr. f. Electrochem.*, 1911, t. XVII, p. 177.

(4) E. BRINER et A. KUHNE : *loc. cit.*

ment dissociation du carbure en ses éléments. Ils ne recueillent cependant pas de calcium qui doit être mis en liberté, mais expliquent sa disparition en admettant qu'il a réagi avec la matière constituant l'appareil.

D'un autre côté, il y a aussi des auteurs qui n'admettent pas de dissociation pour le carbure de calcium au-dessous de  $1.500^{\circ}$  (1).

Nous avons pensé que si nous pouvions montrer d'une façon indiscutable que l'on a du calcium mis en liberté, nous contribuerions à élucider la question d'un sous-carbure.

Notus avons également pensé qu'en chauffant du carbure dans le vide aux différentes températures dans les mêmes conditions en recueillant le calcium mis en liberté sur un tube refroidi, nous pourrions également fournir une contribution à l'étude de sa dissociation. Car, le poids de calcium condensé sur le tube pendant le même temps à différentes températures, toutes les autres conditions de l'expérience restant identiques, est fonction de la tension de dissociation.

Le premier appareil dont nous nous sommes servi était analogue à celui employé pour la distillation fractionnée du calcium dans le vide.

Nous y avons chauffé 3 g. de carbure industriel à environ  $1.050^{\circ}$  pendant 18 heures, et nous avons recueilli sur le tube de fer refroidi une couche métallique et cristalline. Le métal condensé dégage de l'hydrogène quand on le traite par l'eau et fournit en solution un précipité blanc avec l'oxalate d'ammonium. C'est donc bien du calcium, provenant du carbure de calcium.

La quantité de calcium distillé était de l'ordre de plusieurs centigrammes. Mais le métal condensé étant très divisé, une partie a pris feu au contact de l'air et a échappé au dosage.

---

(1) DE KAY-THOMPSON, *Met. chem. Eng.*, 1910, t. VIII, pp. 279-324.

Jusqu'à  $1.000^{\circ}$  nous nous sommes servi pour le chauffage d'un four à résistance à filament de nichrome.

Pour arriver aux températures plus élevées nous avons construit un four où la résistance est formée par des baguettes de carbure de silicium. Nous avons pris un cylindre de terre réfractaire, d'une longueur de 30 cm. à peine et d'un diamètre de 8 à 10 cm. Le fond du cylindre est percé de quatre trous, d'un diamètre d'environ 1 cm 5, et son extrémité ouverte est fermée par une plaque en amiante, munie de trous correspondant à ceux du fond. La plaque en amiante est d'ailleurs percée d'une ouverture circulaire d'un diamètre d'environ 5 cm. Puis quatre baguettes de carborundum sont introduites de façon à traverser le cylindre par les petits trous. Les baguettes ont une longueur de 30 cm, un diamètre de 0 cm. 8 sauf aux extrémités où il est de 1 cm 3. Elles sont montées en parallèle.

L'isolement thermique est obtenu à l'aide de Kieselguhr, et le tout est entouré d'un cylindre de tôle de fer.

Avec 20 ampères et 115 volts nous avons facilement obtenu  $1.500^{\circ}$  dans le four. Le chauffage est très uniforme. Avec ce four nous avons fait quelques essais sur la dissociation du carbure de calcium entre  $1.000^{\circ}$  et  $1.500^{\circ}$ . Bien que nous ayons vérifié la mise en liberté du calcium nous n'avons pas réussi à obtenir des données quantitatives sur la dissociation elle-même. En dehors du phénomène de dissociation lui-même nous avons cependant pu constater quelques faits intéressants.

Les tubes de quartz par chauffage prolongé aux températures élevées passent peu à peu à l'état cristallin (tridymite) et deviennent perméables aux gaz. En outre, même les tubes qui ne sont pas encore transformés permettent en général la diffusion des gaz aux températures supérieures à  $1000^{\circ}$ . Parmi les 7 à 8 tubes que nous avons essayés nous avons presque toujours pu maintenir un vide de l'ordre de  $1/100^{\circ}$  à  $1/1000^{\circ}$  de millimètre à  $800^{\circ}$  ou  $900^{\circ}$ . La plupart des



tubes ont aussi supporté la température de  $1.000^{\circ}$ - $1.100^{\circ}$  sans laisser entrer l'air. Mais aux températures plus élevées, la perméabilité devient importante, et on ne peut généralement maintenir à l'aide de la pompe de Gaede qu'un vide de 3 à 5 mm. tout au plus. Enfin les tubes se ramollissent entre  $1.450^{\circ}$  et  $1.500^{\circ}$ .

De plus, nous avons remarqué que notre tube de fer était attaqué au cours du chauffage. Attribuant l'attaque à une formation d'un alliage entre le fer et le calcium, nous avons dissous un morceau de notre tube dans l'acide chlorhydrique légèrement dilué.

Dans la solution nous n'avons trouvé que des traces de calcium.

Il reste cependant après ce traitement une poudre noire, qui ne brûle pas dans l'air, mais qui est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Ce corps n'est autre chose que du carbure de fer  $\text{Fe}^3\text{C}$ .

Nous supposons que le fer a dissous du charbon provenant de la dissociation du carbure de calcium. Donc, le fer accélère cette dissociation.

En tenant compte de ces observations nous avons — pour effectuer l'étude de la dissociation — construit un autre appareil constitué par un four fonctionnant dans le vide. Nous voulions placer le carbure de calcium dans un tube en alundum, et chauffer dans le vide à l'aide d'une résistance ne fil de tungstène ou de molybdène en recueillant le calcium qui distille. A ce moment nous n'avions pas encore fait notre essai avec un tube en alundum dans le tube de fer fermé (1). Nous ne savions pas encore que l'alundum est attaqué par le calcium aux températures élevées et que, par conséquent, le tube en alundum interviendrait aussi dans la dissociation du carbure.

Cependant, notre *four à vide* avec lequel nous avons espéré

---

(1) Thèse, p. 33.



pouvoir monter jusqu'à une température voisine de  $2.000^{\circ}$ , pourrait peut-être servir dans des buts autres que celui que nous poursuivions. Relativement simple, il pourrait peut-être, avec peu de changements, trouver une application dans un grand nombre de recherches à hautes températures. C'est pour-quoi nous estimons qu'il est intéressant d'en faire ici une description assez complète pour permettre sa construction <sup>(1)</sup>.

Autour d'un tube en alundum, d'une longueur de 10 cm., d'un diamètre de 3 cm. 5 et d'une épaisseur de 1 mm. 5 est enroulé du fil de tungstène d'un diamètre de 0 mm. 5. Le fil est très cassant, et il faut faire les enroulements avec la plus grande précaution.

Puis le tube est isolé à l'aide d'un ciment réfractaire d'alundum. A cause de la sensibilité du fil on sèche de façon à enlever d'abord la plus grande quantité de l'humidité introduite par le ciment en chauffant à  $100^{\circ}$  dans une étuve. Ensuite on porte le tube aux températures élevées dans le vide, en faisant passer le courant dans l'enroulement.

Comme fil de résistance on peut aussi se servir du molybdène. Seulement, avec le molybdène, qui fond à  $2.550^{\circ}$ , on ne peut pas arriver aux températures aussi élevées qu'avec le tungstène, dont le point de fusion est voisin de  $3.000^{\circ}$ .

Le tube ainsi préparé est introduit dans un ballon de pyrex d'une construction spéciale (voir fig. 6).

Le ballon à fond rond et d'un volume de 3 à 5 litres, est bouché par une sorte de chapeau, les deux parties étant réunies par un rodage.

Le bouchon, muni de quatre tubes latéraux, se prolonge par un tube d'un diamètre d'environ 2 cm.

Deux des tubes latéraux amènent le courant électrique. Ils ont un diamètre de 0,5 à 1 cm et sont courbés à angle droit à une certaine distance du bouchon, l'extrémité du tube étant tournée vers le bas. Cette extrémité est traversée par un fil de

---

(1) Cet appareil a été construit en collaboration avec M. P. RÉMY, préparateur à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

tungstène, et la partie verticale est à moitié remplie de mercure pour établir le contact entre le circuit extérieur et le circuit intérieur. Le courant passe dans les enroulements du tube d'alundum par l'intermédiaire de fils de cuivre isolés, qui traversent les tubes latéraux et plongent dans le mercure. Nous avons obtenu un bon contact entre le fil de cuivre et le fil de tungstène en attachant l'un à l'autre au moyen d'un fil fin de nickel.

Les deux autres tubes latéraux du bouchon servent à l'introduction du couple thermoélectrique pour la mesure des températures.

Le gros tube supérieur est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de métal, refroidi intérieurement. Le tube porte à son extrémité inférieure un tube plus large que le premier et soudé à celui-ci. Ce tube doit avoir un diamètre correspondant au diamètre intérieur du tube d'alundum. Le tube refroidi sert, premièrement à recueillir des produits de réaction, deuxièmement à suspendre le tube d'alundum.

Au fond du ballon on place un dessécheur quelconque.

La communication avec la pompe à vide se fait à l'aide d'un tube soudé latéralement à un des tubes renfermant le fil de cuivre.

Pendant le chauffage tout l'appareil est refroidi par l'eau, qui coule de façon égale tout autour du ballon. Le four à vide se présente alors comme le représente la figure 6.

Ajoutons que M. Pierre Jolibois a fait des expériences avec les fours à vide à filament de tungstène et que ses résultats vont paraître prochainement <sup>(1)</sup>.

Pour la mesure des températures nous avons entrepris l'étude d'un couple thermoélectrique de molybdène-tungstène. Nous avons constaté que la force thermoélectrique de ce couple présente un maximum à une température peu éle-

---

(1) Communication personnelle.

vée, environ  $600^{\circ}$ , et qu'elle devient nulle à une température d'environ  $1.300^{\circ}$ .

Plus tard, nous avons appris que M. C. J. Fink a étudié un

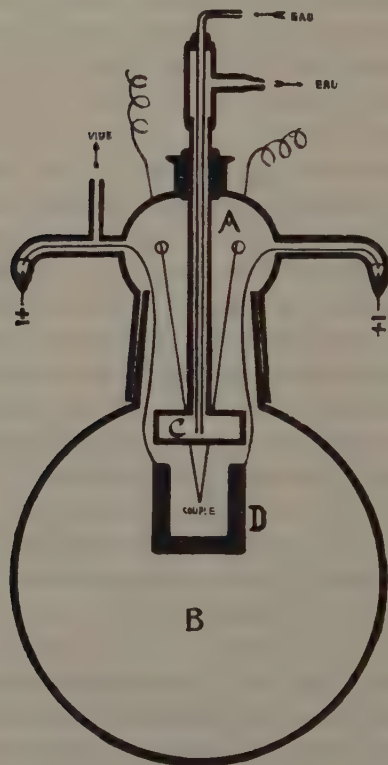


Fig. 6.

couple thermoélectrique molybdène-tungstène, et que nos résultats sur le sujet confirment les siens <sup>(1)</sup>.

Pour pouvoir nous servir du couple même aux températures supérieures à  $1.300^{\circ}$ , nous n'avions eu qu'à changer ses pôles par rapport à ceux du microvoltmètre.

(1) FINK. *Chimie et Industrie*, 1920, t. III, p. 431.

Ajoutons à propos du couple molybdène-tungstène, que nous avons réuni les deux fils en les tordant ensemble. Nous avons ensuite formé un circuit électrique et entre un des pôles et les extrémités des fils enroulés comme nous l'avons dit, nous avons fait jaillir des étincelles. La grande chaleur qui est de cette façon concentrée brusquement sur les extrémités des fils les a fait fondre ensemble sans que l'oxydation soit trop profonde.

Bien qu'il nous ait fallu arrêter nos essais sur la dissociation du carbure de calcium à cause des difficultés provenant des appareils — on ne connaît pas pour le moment de matière qui résiste au calcium aux températures élevées — il nous semble tout de même que nous pouvons fournir quelques contributions à la transformation subie par le carbure par chauffage.

Il ne nous paraît plus possible d'admettre avec Erlwein, Warth et Beutner, l'existence d'un sous-carbure basée sur le fait qu'ils ne trouvent pas de calcium libre après que du charbon a été libéré par dissociation. Or, nous avons pu recueillir du calcium.

La propriété du produit chauffé de fixer l'azote — comme l'ont indiqué ces auteurs — s'expliquerait par la présence de sous-composés des sels ajoutés, ou encore par le calcium libéré de ces sels, plutôt que par la présence d'un sous-carbure.

Un fait d'ailleurs semble vérifier cette opinion : Erlwein, Warth et Beutner qui avaient ajouté du fluorure de calcium avant le chauffage, en ont ajouté à nouveau au carbure chauffé avant de le traiter par l'azote. Or, l'azote pourrait être aussi bien fixé par un sous-fluorure que par un sous-carbure. Notre opinion est d'ailleurs confirmée par un des essais de ces auteurs. Un carbure de calcium qui a été chauffé jusqu'à la disparition complète du carbure, n'absorbait que 2 o/o d'azote. D'après les auteurs, cette quantité d'azote était probablement déjà liée au produit avant le traitement. Mais, en ajoutant encore 10 o/o de fluorure de calcium le corps absorbait 12,5 o/o d'azote.

Or, l'absorption de l'azote semble être due au fluorure de calcium, et probablement à un sous-fluorure ou au calcium provenant de ce sous-fluorure.

Dans le cas où on ajoute du chlorure de calcium on peut faire les mêmes considérations que ci-dessus.

Rappelons que l'existence de sous-sels de calcium est très discutée. Ces sels sont admis par Moissan <sup>(1)</sup>, par Borchers et Stokem <sup>(2)</sup> tandis que MM. Guntz et Bassett n'ont pas pu les obtenir à l'état pur. Ces auteurs sont par leurs expériences amenés à la conclusion que les réactions qu'ils ont obtenues sont plutôt dues à la présence d'un mélange de chaux et d'hydruure de calcium en proportions moléculaires qu'à la présence de sous-sels de calcium <sup>(3)</sup>.

Si l'on ajoute au carbure du chlorure de sodium, on sera dans le cas que nous avons déjà traité dans l'introduction <sup>(4)</sup>.

Nous nous rangeons ainsi à l'avis de ceux qui voient dans la transformation par chauffage du carbure de calcium une dissociation simple en ses éléments.

Mais tout en admettant cette dissociation on n'arrive tout de même pas à donner des chiffres expérimentaux indiscutables sur son mécanisme.

D'après la chaleur de formation exothermique du carbure de calcium constatée par Guntz et Bassett <sup>(5)</sup> la dissociation doit augmenter avec la température. Briner et Kuhne ont vérifié ce fait. Mais il paraît d'ailleurs que la vitesse de dissociation est également fortement influencée par d'autres circonstances.

Ainsi Briner et Kuhne ont trouvé que l'état de division du carbure et les conditions de chauffe jouent un rôle ; la disso-

---

<sup>(1)</sup> MOISSAN. *Ann. de Chimie et de Physique*, 1899, t. XVIII, p. 306.

<sup>(2)</sup> BORCHERS et STOKEM. *Zeitschr. f. Electrochemie*, 1902, t. IX, p. 757.

<sup>(3)</sup> GUNTZ et BASSETT. *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. XXXV, p. 404.

<sup>(4)</sup> *Thèse*, p. 1.

<sup>(5)</sup> GUNTZ et BASSETT. *Compt. Rend.*, 1905, t. CXL, p. 864.

ciation est favorisée par la pulvérisation du carbure et par chauffage dans le vide.

Erlwein, Warth et Beutner ont trouvé que la dissociation est accélérée par la présence de sels, telles que le fluorure de calcium, le chlorure de calcium et le chlorure de sodium.

Nous avons constaté que le fer et les oxydes réfractaires interviennent dans la dissociation, ou les matières que nous employons dans la construction de nos appareils pour des travaux aux hautes températures.

C'est alors pour cela que, d'après les auteurs précédents, la décomposition du carbure augmente continuellement avec la durée de chauffage.

Ajoutons que nous avons aussi chauffé du carbure de calcium avec de l'aluminium en grains à  $1.050^{\circ}$ - $1.100^{\circ}$ . Il paraît cependant que l'aluminium n'influe pas beaucoup sur la dissociation à cette température.

Ainsi la mesure exacte de la dissociation du carbure de calcium devient très difficile, ou presque impossible.

Répetons que nos essais ont été faits avec du carbure industriel.

### CONCLUSIONS

En résumé, voici les principaux résultats que nous avons obtenus :

On n'obtient pas le carbure de calcium pur par la décomposition par la chaleur de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium. Même avec les produits les plus purs ce corps ne fournit qu'un carbure très impur, contenant en particulier du charbon libre, de la cyanamide, du cyanure de calcium et, probablement, de l'azoture de calcium et de l'hydrure de calcium.

Le calcium-ammonium solide se forme aussi en dehors des limites de températures indiquées jusqu'à présent dans la littérature. Ainsi nous l'avons préparé à des températures comprises entre  $-15^{\circ}$  et  $+30^{\circ}$ .



Un état pâteux du corps préparé au-dessous de  $+ 15^{\circ}$  provient probablement de traces de sodium dans le calcium employé.

Le calcium-ammonium peut se décomposer d'une manière explosive quand il est chauffé dans le vide, la température d'explosion dépendant du vide.

Cette explosion donne comme produits de réaction : de l'azoture de calcium, de l'hydrure de calcium et de l'hydrogène.

Il est fort probable qu'il existe une série de corps compris sous la dénomination générale de calcium-ammonium.

La réaction entre le calcium métallique et le charbon libre n'est pas appréciable au-dessous du point de fusion du métal. Dès qu'on dépasse  $800^{\circ}$  la réaction est accélérée, et elle est surtout favorisée par l'action du calcium sous forme de vapeur.

Si l'on travaille sous la pression de la vapeur de calcium dans un tube de fer fermé, on arrive à préparer un carbure de calcium qui, même quand il se rapproche de 100 pour 100, est complètement noir. Cette coloration est peut-être la véritable couleur de ce carbure, mais il est également possible qu'elle soit due à des impuretés, en particulier du fer et de l'aluminium, ou encore à l'état très divisé du carbure.

La réduction de l'alumine fondue par le calcium est constatée.

La transformation subie par le carbure de calcium est une dissociation en ses éléments.

La formation d'un sous-carbure n'intervient pas.

Certains corps influent beaucoup sur la dissociation.

Nous avons construit un four à vide, qui, ne demandant qu'une faible intensité de courant et un voltage habituel de secteur, peut trouver des applications pour des études aux hautes températures même dans les laboratoires ne possédant pas une installation électrique spéciale.



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DE LA RÉSORCINE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

Par RENÉ FABRE

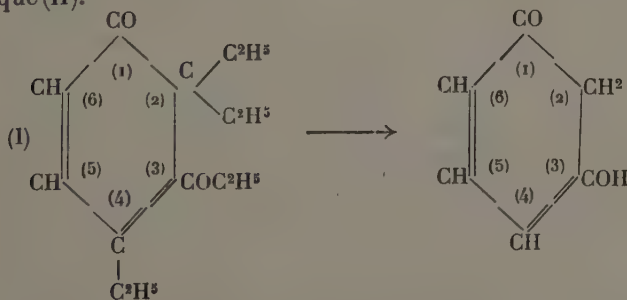
(4-5-22)

## INTRODUCTION

Le but que nous nous sommes proposé, dans ce travail, a été l'étude de dérivés de la résorcine, permettant d'apporter quelques preuves à l'existence des formes tautomères de ce composé.

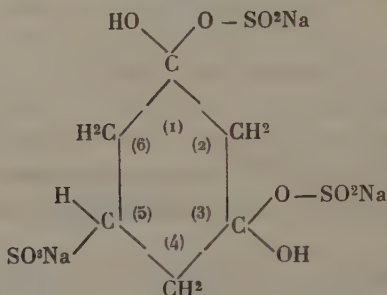
On sait que la résorcine se conduit vis-à-vis de divers réactifs tantôt comme un diphenol, tantôt comme une dicétone, ou comme un composé à la fois mono-phénolique et mono-cétonique. Plusieurs auteurs ont, en effet, déjà abordé ce problème.

Herzig et Zeisel <sup>(1)</sup> étudiant la préparation des résorcines éthylées, par l'action de l'iodure d'éthyle sur la résorcine, en présence de potasse alcoolique, obtinrent simultanément les dérivés di, tri, et tétra-éthylés. Par la méthode de Zeisel, ils établirent que, dans la tétra-éthylrésorcine, un seul des groupes éthyle est en combinaison éthoxylée, et ils attribuèrent à ce composé la formule suivante (I), dérivant d'une forme tautomère de la résorcine à la fois phénolique et cétonique (II).



<sup>(1)</sup> *Mon. f. Chem.*, t. II, p. 298.

Plus récemment, Fuchs et Elsner <sup>(1)</sup>, par action du bisulfite de soude sur la résorcine, obtinrent un dérivé de formule :  $C^6H^9S^3O^{11}Na^3$ , correspondant à la combinaison bisulfitique de l'acide dihydrorésorcinesulfonique sym. :



Dans ce cas la résorcine a agi sous sa forme dicétonique.

La mise en évidence des groupes carbonyle a été tentée au moyen d'autres réactifs de la fonction cétone. Baeyer <sup>(2)</sup> ne parvint pas à combiner la résorcine avec l'hydroxylamine. Le même auteur, en outre, combina ce diphenol à la phénylhydrazine, en solution benzénique et obtint un dérivé de formule :  $C^6H^4(OH)^2 + 2C^6H^5NH.NH^2$ , qui n'est pas une hydrazone. Herzig et Zeisel ne purent préparer d'oxime ou d'hydrazone des résorcines éthylées <sup>(3)</sup>.

Nous avons tenté de faire agir la semicarbazide sur la résorcine et ses dérivés alkylés, en opérant suivant le mode habituel, en liqueur acétique, en présence d'acétate de sodium, à la température du laboratoire. Dans aucun cas, nous n'avons pu obtenir de semicarbazone.

Il semble donc que les groupes carbonyle de la résorcine, agissant sous sa forme tautomère, entrent difficilement en réaction avec les divers réactifs de la fonction cétone. Nous avons apporté une nouvelle preuve de l'existence de cette forme

<sup>(1)</sup> *D. Chem. G.*, t. LIII, p. 886.

<sup>(2)</sup> *D. Chem. G.*, t. XIX, p. 163.

<sup>(3)</sup> *D. Chem. G.*, t. XXII, p. 2194.

en effectuant la détermination de la réfraction moléculaire. Cette donnée nous a permis de confirmer les résultats obtenus par les divers auteurs précédents, en attribuant à la tétraéthylrésorcine la formule que nous avons indiquée.

Il est bien évident que si la résorcine peut se comporter vis-à-vis des divers agents soit comme une dicétone, soit comme un corps monocétone et monophénol, on pourra profiter de la grande faculté réactionnelle des atomes d'hydrogène des groupes  $[-CH^2-CO-]$  et  $[-CH=COH-]$  pour obtenir des dérivés de condensation avec de nombreux réactifs, en utilisant les modes opératoires employés, par exemple, dans le cas du camphre.

De telles combinaisons ont d'ailleurs été effectuées par plusieurs chimistes. Herzig et Zeisel <sup>(1)</sup> ont décrit des dérivés éthylés obtenus en présence d'éthylate de sodium. Walter <sup>(2)</sup> utilisa le même réactif pour préparer la mono-nitroso-résorcine. Le facile remplacement de certains atomes d'hydrogène dans la résorcine, a permis à Kostanecky <sup>(3)</sup> d'obtenir l'acide  $\beta$ -résorcylique, par simple ébullition d'une solution aqueuse concentrée de bicarbonate de potasse et de ce diphénol.

L'emploi du méthylate de sodium, préconisé par M. Guerbet, et utilisé avec succès par cet auteur dans ses travaux sur le camphre et ses dérivés, devait pouvoir donner de bons résultats pour obtenir des produits de condensation de la résorcine avec divers réactifs. Le méthylate de sodium est en effet un excellent agent de condensation, l'alcool méthylique libéré par la formation de la résorcine sodée, par exemple, n'intervenant pas dans les réactions pour former des dérivés alkylés et nuire ainsi au rendement de l'opération.

En fait, ce réactif nous a permis d'obtenir, avec des rendements excellents, les dérivés éthylés de Herzig et Zeisel, la

---

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*

<sup>(2)</sup> *D. Chem. G.*, t. XVII, p. 407.

<sup>(3)</sup> *D. Chem. G.*, t. XVIII, p. 983

mono-nitrosorésorcine de Walter, ainsi que la dinitrosorésorcine ; il nous a aussi été utile pour fixer l'anhydride carbonique sur la résorcine, afin d'obtenir l'acide  $\beta$ -résorcylique, par un mode opératoire analogue à celui de la formation de l'acide salicylique.

Nous avons, en outre, tenté l'emploi de ce réactif de condensation, pour la préparation d'un dérivé benzylidénique de la résorcine dans des conditions identiques à celles qui permettent l'obtention du benzylidèncamphre. Dans ce cas, la réaction est très vive, mais il nous a été impossible d'isoler de produit cristallisé, la combinaison de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque ne donnant qu'un produit amorphe et non défini. Ce composé a pu cependant nous fournir, sous l'action de l'acide acétique, un corps cristallisé, dont nous avons établi la constitution.

Dans le cas du xanthidrol, qui possède un oxhydryle entrant facilement en réaction pour donner des produits de condensation avec de nombreux corps, l'action du méthylate de sodium a été aussi très énergique et a conduit à des produits résineux et colorés. L'acide acétique, au contraire, nous a permis d'obtenir les dérivés mono et di-xanthylés de la résorcine.

Contrairement à la résorcine, les autres diphénols, la pyrocatéchine et l'hydroquinone, ne réagissent pas ou réagissent difficilement sur les réactifs précédemment cités, ce qui tend bien à démontrer l'aptitude réactionnelle spéciale de certains atomes d'hydrogène de ce composé.

Nous avons cherché à nous rendre compte des places de substitution dans le noyau de la résorcine. Dans le cas des dérivés nitrosés et des acides résorcyliques, il a été démontré par les auteurs qui ont préparé ces corps que la première substitution se faisait toujours en (4), c'est-à-dire en para par rapport à l'un des oxhydryles, la seconde se plaçant en (2), donc en ortho par rapport à celui-ci. Nous avons constaté que dans le cas des dérivés que nous avons étudiés, les

substitutions avaient lieu effectivement dans cet ordre, et nous avons apporté de nouvelles preuves à la solution du problème de la constitution des dérivés de la résorcine.

Dans l'exposé de ce travail, nous indiquerons donc successivement les recherches que nous avons entreprises dans le but de démontrer l'existence de groupes carbonyle dans la résorcine ou ses dérivés, puis celles qui nous ont permis de préparer divers dérivés de substitution de ce diphenol.

Nous diviserons notre étude en six chapitres :

I. — Contribution à l'étude de la préparation et de la constitution des résorcines éthylées.

II. — Etude des réactions permettant la mise en évidence des fonctions cétoniques de la résorcine.

III. — Etude des nitrosorésorcines.

IV. — Fixation de l'anhydride carbonique sur la résorcine. Etude de la préparation de l'acide  $\beta$ -résorcyclique et de quelques dérivés.

V. — Etude de la condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque.

VI. — Etude de la condensation de la résorcine et du xanthidrol.

## CHAPITRE PREMIER

### Contribution à l'étude de la préparation et de la constitution des éthylrésorcines.

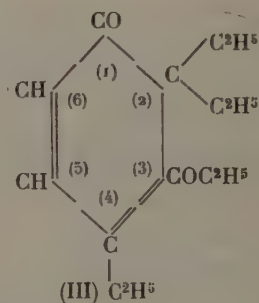
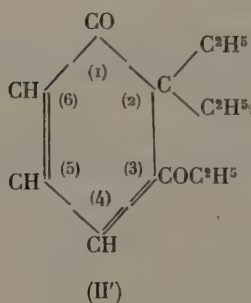
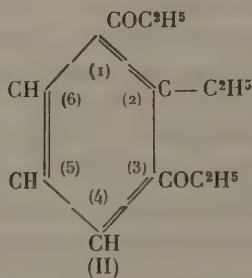
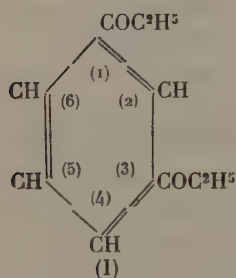
#### PARTIE THÉORIQUE

Les résorcines éthylées ont une grande importance dans l'étude de la tautométrie de la résorcine. Elles ont en effet permis à Herzig et Zeisel <sup>(1)</sup>, d'établir avec netteté sa forme cétonique dans le cas de son dérivé tétraéthylé.

---

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*

Lorsqu'on fait agir sur la résorcine, en solution alcoolique alcalinisée par la quantité théorique de potasse, un excès d'iodure d'éthyle, on obtient un mélange de dérivés éthylés. Les auteurs précédents ont isolé du produit de la réaction, les résorcines diéthylée (I), triéthylée (II) et tétraéthylée (III).



En somme, c'est surtout dans le cas de la tétraéthylrésorcine que la forme cétonique de la résorcine apparaît le plus clairement. La constitution de ce dérivé est démontrée par ce fait que sous l'action de l'acide iodhydrique, il ne perd qu'un seul groupe éthyle à l'état d'iodure d'éthyle ; un seul groupe éthyle existe donc à l'état de combinaison éthoxylée.

Dans le cas de la diéthylrésorcine et de la triéthylrésorcine, l'application de la méthode de Zeisel démontre au contraire qu'il existe dans ces composés deux groupes ( $\text{OC}^2\text{H}^5$ ) ; le dérivé triéthylé cependant, fournit, dans ce dosage, un

résultat inférieur au résultat théorique, ce qui tend à prouver l'existence d'une faible quantité de composé (II'), sans que les deux formes aient pu être séparées.

La détermination de la réfraction moléculaire de la tétraéthylrésorcine nous a permis de confirmer les résultats de Herzig et Zeisel.

Afin de nous rendre compte de l'influence des substitutions sur la facilité d'éthylation de la résorcine, nous avons soumis à l'action de l'iodure d'éthyle, en solution alcoolique alcalinisée par la potasse, la chloro-4-résorcine, dont la préparation a été indiquée par Reinhard (1). Nous avons constaté que l'alkylation se faisait alors plus lentement, et que l'on obtenait surtout le dérivé diéthylié, accompagné d'une faible proportion de dérivé triéthylié. Dans celui-ci, un seul des groupes éthyle est à l'état de combinaison éthoxylée, la résorcine agissant alors sous sa forme monocétonique et monophénolique.

L'action du chlorure de sulfuryle sur la triéthylrésorcine en solution étherée, fournit un dérivé chloré qui est un isomère de la chloro-4-triéthyl-2-2-3-résorcine, mais comme la triéthylrésorcine est presque uniquement constituée d'éther diéthylique de l'éthylrésorcine, la chlorotriéthylrésorcine qui en dérive, possède des propriétés différentes de celles du produit de l'éthylation de la chloro-4-résorcine, la résorcine n'agissant pas sous la même forme dans les deux cas.

Les dérivés éthylés de la résorcine et de la chlororésorcine ont été préparés par l'action sur ces composés d'un excès d'iodure d'éthyle, en présence de méthylate de sodium. Les rendements ont été de l'ordre de ceux obtenus par la méthode de Herzig et Zeisel, mais l'opération a été plus rapide.

---

(1) *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. XVII, p. 321.



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRÉPARATION DES RÉSORCINES ÉTHYLÉES. — Dans un ballon bien sec on pèse 280 g. d'alcool méthylique absolu, et on lui adapte un réfrigérant à reflux. On introduit petit à petit 27 g. 60 de sodium divisé en petits fragments. La réaction est très vive et la solution est complète. A celle-ci, on ajoute 33 g. de résorcine sèche. La liqueur prend une teinte rouge et l'on fait tomber petit à petit par une ampoule à robinet, 225 g. d'iodure d'éthyle fraîchement distillé (Eb. : 72°5). Le liquide s'échauffe dès les premières additions, et l'on maintient à la température du bain-marie pendant 5 à 6 heures, jusqu'à la neutralité de la réaction du mélange. On élimine alors complètement l'alcool par distillation, et l'on précipite le liquide huileux résiduel dans de l'eau distillée. On le dissout dans l'éther par agitation, et la solution étherée est traitée par une solution de potasse à 1/10, à plusieurs reprises tant que la solution aqueuse se colore. On traite alors par une solution alcoolique de potasse à 5 o/o à la température du laboratoire pendant une demi-heure; puis l'on ajoute de l'eau et l'on sépare la solution étherée. Après deux traitements à la potasse alcoolique, les composés phénoliques sont éliminés. La solution étherée, desséchée sur du sulfate de soude sec, est distillée pour chasser l'éther, puis le résidu est soumis à la distillation fractionnée, sous pression réduite. On obtient ainsi les portions suivantes : 135°-145°, 145°-155°, 155°-165°, 165°-175°, et au-dessus de 175°, sous 40 mm. de pression, dans les proportions :

135°-145°.	. . .	42 cm <sup>3</sup>
145°-155°.	. . .	20 »
155°-165°.	. . .	19 »
165°-175°.	. . .	36 »
> 175°	. . .	4 »

Par rectification des portions recueillies, nous avons pu séparer à un état de pureté très satisfaisant les dérivés di-

tri- et tétra-éthylés précédemment étudiés par Herzig et Zeisel.

Le mode opératoire préconisé par ces auteurs est le suivant : 100 g. de résorcine sont dissous dans un litre d'alcool absolu, on ajoute 204 g. de potasse, et l'on chauffe au bain-marie à dissolution. Dans la solution encore tiède, on introduit petit à petit 56 g. d'iodure d'éthyle, et l'on chauffe au bain-marie à disparition complète de l'alcalinité; ce qui demande deux à trois heures. On ajoute alors à nouveau des quantités égales aux précédentes de potasse et d'iodure d'éthyle et l'on chauffe à neutralité. Le reste de l'opération est identique à celui que nous avons indiqué plus haut.

En opérant sur le tiers des quantités indiquées, et en séparant sous 40 mm. comme précédemment, nous avons obtenu :

135°-145°.	. . .	40 cm <sup>3</sup>
145°-155°.	. . .	17 »
155°-165°.	. . .	22 »
165°-175°.	. . .	32 «
> 175°	. . .	6 »

Nous voyons donc, par les résultats de cette première séparation, que les deux méthodes donnent sensiblement les mêmes rendements pour les divers dérivés éthylés de la résorcine. L'emploi de la première méthode utilisant le méthylate de sodium comme agent de condensation semble seulement présenter, dans ce cas, l'avantage de permettre d'opérer avec une dépense moindre de solvant, et, si l'opération est plus rapide, c'est que dans la technique de Herzig et Zeisel, l'éthylate de potassium formé aux dépens de l'alcool éthylique et de la potasse, produit de l'eau, en proportion relativement faible, il est vrai, tandis que dans la méthode que nous proposons, le milieu est rigoureusement anhydre.

Les éthylrésorcines purifiées par rectification, présentaient les caractères indiqués par les auteurs précédents. Nous en avons vérifié la pureté par l'analyse, ainsi que les principales propriétés.

*Diéthylrésorcine.*  $C^6H^4(OC^2H^5)^2 = C^{10}H^{14}O^2 = 166$ .

Point d'ébullition =  $136^{\circ}$ - $142^{\circ}$  (sous 40 mm.)

*Analyse :*

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1502	CO <sup>2</sup> =0 g. 4025	H <sup>2</sup> O=0 g. 1074
II.	»	= 0 g. 1563	CO <sup>2</sup> =0 g. 4165	H <sup>2</sup> O=0 g. 1154
III.	»	= 0 g. 2714	AgI=0 g. 5933	

Soit :

	I	II	III	Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$
C o/o	73,08	72,77		72,30
H o/o	7,94	8,20		8,43
(OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) o/o			54,01	54,21

*Triéthylrésorcine.*  $C^{12}H^{18}O^2 = 194$ .

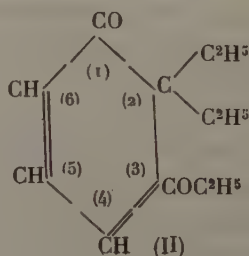
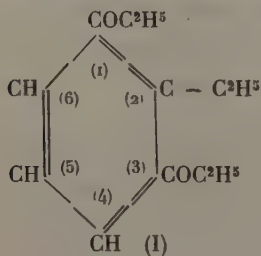
Point d'ébullition =  $149^{\circ}$ - $155^{\circ}$  (sur 40 mm.)

*Analyse :*

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1319	CO <sup>2</sup> =0 g. 3625	H <sup>2</sup> O=0 g. 1081
II.	»	= 0 g. 1620	CO <sup>2</sup> =0 g. 4455	H <sup>2</sup> O=0 g. 1335
III	»	= 0 g. 2207	AgI=0 g. 4542	

	I	II	III	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$
C o/o	74,96	75,00		74,84
H o/o	9,11	9,16		9,28
(OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) o/o			39,5	46,39

Les résultats fournis par le dosage des groupes (OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>) par la méthode de Zeisel diffèrent des chiffres théoriques. Il faut en chercher la cause dans ce fait que la triéthylrésorcine produite dans la réaction d'éthylation est un mélange des formes (I) et (II) avec prépondérance de la forme (I).



*Tétraéthylrésorcine ou triéthylrésorcine éthylée.*

Point d'ébullition = 168°-173° (sous 40 mm.)

*Analyse :*

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1351	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 3762	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 1183
II.	»	= 0 g. 1433	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 3996	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 1263
III.	»	= 0 g. 1942		AgI	= 0 g. 2056	

Soit :

	I	II	III	Calculé pour C <sup>14</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup>
C o/o	75,96	76,05	—	75,67
H o/o	9,72	9,78	—	9,91
(OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) o/o	—	—	20,35	20,27

Détermination de la densité.  $D \frac{0}{4} = 0,9744$ .  $D_{19} = 0,9729$ .

Détermination de l'indice de refraction.  $n_{\text{D}}^{19} = 1,4980$ .

Calcul de la réfraction moléculaire :

$$M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{P}{D} = 65,88$$

chiffre théorique pour C<sup>12</sup>H<sup>17</sup>O (OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>) = 65,514.

*Action du chlorure de sulfuryle sur la triéthylrésorcine.*

— 9 g. 70 de triéthylrésorcine sont dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et, à la solution placée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on ajoute goutte à goutte 6 g. 75 de chlorure de sulfuryle. La réaction est vive et le liquide entre en ébullition, tandis qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux et de l'acide chlorhydrique. La solution éthérée est ensuite agitée à plusieurs reprises avec de la soude diluée à 1/10, afin d'éliminer les acides formés dans la réaction. Après dessiccation et distillation de l'éther, le résidu est distillé sous pression réduite. Il se dégage pendant cette opération de l'acide chlorhydrique provenant d'une décomposition partielle du produit. On recueille à 162°-165°, sous 30 mm., un liquide qui, après lavage à la

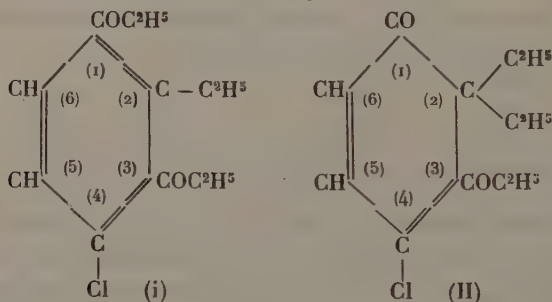
soude diluée, et dessiccation, donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1542	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3573	H <sup>2</sup> O = 0 g. 1000
II. »	= 0 g. 1725	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3974	H <sup>2</sup> O = 0 g. 1173
III. »	= 0 g. 2137	AgCl = 0 g. 1276	
IV. »	= 0 g. 2301	AgCl = 0 g. 1407	
V. »	= 0 g. 2506	AgI = 0 g. 4721	

Soit :

	I	II	III	IV	V	Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>17</sup> ClO <sup>2</sup>
C o/o	63,19	62,84				63,02
H o/o	7,21	7,56				7,45
Cl o/o			14,75	15,12		15,54
(OC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ) o/o					36,22	39,38

Ce produit est donc constitué principalement par de la chloro-4-triéthyl-1-2-3-résorcine (I), accompagnée d'une faible proportion de chloro-4-triéthyl-2-2-3-résorcine (II) :



C'est un liquide jaune, possédant une odeur beaucoup moins prononcée que celle de la triéthylrésorcine, ne se solidifiant pas, même si on le maintient pendant plusieurs jours dans un mélange de glace et de sel.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS ÉTHYLÉS DE LA CHLORO-4-RÉSORCINE. — La chloro-4-résorcine ayant servi à cette préparation a été obtenue suivant la technique de Reinhard <sup>(1)</sup>.

22 g. de résorcine sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et la solution étherée est placée dans un ballon sec,

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*

surmonté d'un réfrigérant à reflux. On ajoute alors petit à petit 13 g. 50 de chlorure de sulfuryle. La réaction est vive et l'éther entre en ébullition. Lorsqu'elle est terminée, l'éther est distillé et le résidu de chlororésorcine est purifié par distillation. La chlororésorcine passe à 255° à la pression ordinaire. Elle se solidifie en une masse incolore, fondant à 89°, très soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques.

L'alcoylation de la chlororésorcine s'effectue comme celle de la résorcine, en employant 6 g. 90 de sodium (3/10 de mol.), 50 g. d'iodure d'éthyle (soit un peu plus que la quantité théorique, 3/10 de mol.) et 14 g. 45 de chloro-4-résorcine, (1/10 de mol.).

La réaction est moins vive que dans le cas de la résorcine, mais, au bout de 12 heures à la température du bain-marie, la réaction du liquide devient neutre. Après purification comme dans le cas précédent, la séparation des dérivés éthylés fournit trois portions par distillation sous 35 mm. de pression :

141°-146° . . .	17 cm <sup>3</sup>
147°-151° . . .	6 »
152°-159° . . .	3 »

quelques gouttes seulement restant dans le ballon, au-dessus de 160°.

Après nouvelle rectification sous la même pression, les deux premières portions ont fourni le même composé passant entre 145° et 149° et se prenant en masse par refroidissement.

La portion (152°-159°) se prend aussi en masse par refroidissement et nous avons étudié ces deux dérivés éthylés après purification par cristallisation dans l'alcool éthylique.

*Produit passant de 145° à 149°, sous 35 mm.* — Ce composé, par cristallisation dans l'alcool à 95°, fournit des aiguilles incolores, prismatiques, fondant à 32°5, très solu-

bles dans l'alcool, l'éther, le benzène et la plupart des solvants organiques.

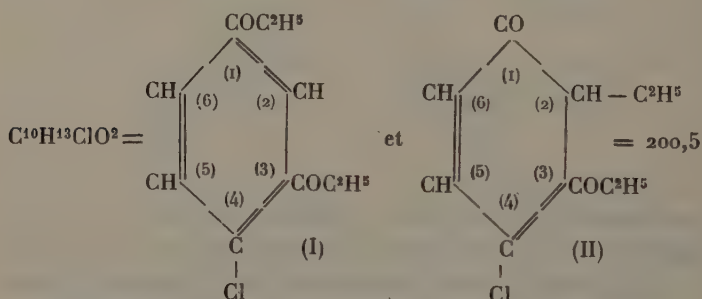
L'analyse du produit desséché donne les résultats suivants :

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1450	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3139	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0837
II.	»	= 0 g. 1522	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3355	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0855
III.	»	= 0 g. 1852	AgCl = 0 g. 1325	
IV.	»	= 0 g. 1804	AgCl = 0 g. 1311	
V.	»	= 0 g. 2325	AgI = 0 g. 4370	

Soit :

	I	II	III	IV	V	Calculé pour C <sup>10</sup> H <sup>13</sup> ClO <sup>2</sup>
C o/o	59,04	60,11				59,85
H o/o	6,42	6,24				6,48
Cl o/o			17,67	18,02		17,70
(OC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ) o/o					36,20	44,88

Ce produit est donc un mélange des deux formes tautomères de la chloro-4-résorcine diéthylée, de formules :



avec prédominance de la forme (I).

*Produit distillant de 153° à 157°, sous 35 mm.* — Le produit provenant de deux opérations d'éthylation a été réuni et soumis à la cristallisation dans l'alcool à 95°.

Aiguilles incolores, très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène et la plupart des solvants organiques. Le point de fusion est de 25°.



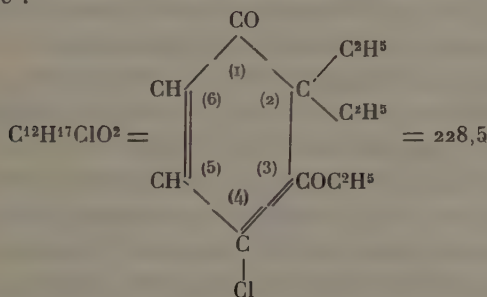
L'analyse a fourni les résultats suivants :

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1470	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 3446	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0945
II.	»	= 0 g. 1474	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 3449	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0962
III.	»	= 0 g. 2002	AgCl	= 0 g. 1243		
IV.	»	= 0 g. 2141	AgCl	= 0 g. 1360		
V.	»	= 0 g. 2402	AgI	= 0 g. 2520		
VI.	»	= 0 g. 2345	AgI	= 0 g. 2522		

Soit :

	I	II	III	IV	V	VI	Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>17</sup> ClO <sup>2</sup>
C o/o	63,93	63,81	—	—	—	—	63,02
H o/o	7,14	7,26	—	—	—	—	7,45
Cl o/o	—	—	15,33	15,69	—	—	15,54
(OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) o/o	—	—	—	—	20,12	20,23	19,69

Ce produit est donc la chloro-4-triéthyl-2-2-3-résorcine, de formule :



## CHAPITRE II

Etude des réactions permettant la mise en évidence des fonctions cétone dans la résorcine.

La fonction cétone est en général une fonction facile à mettre en évidence, car le groupe CO réagit facilement sur de nombreux réactifs, pour donner, avec élimination d'eau, des produits de condensation cristallisés, d'une identification commode. Parmi les réactifs le plus fréquemment utili-

sés dans ce but, nous citerons la phénylhydrazine, l'hydroxylamine et la semicarbazide.

Plusieurs auteurs ont tenté d'obtenir de tels dérivés en se basant sur l'existence des formes tautomères de la résorcine.

Baeyer <sup>(1)</sup>, en faisant agir sur la résorcine, le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de carbonate de potasse, n'obtint aucun produit de condensation, alors que, dans le cas de la phloroglucine il sépara facilement une trioxime en opérant dans les mêmes conditions.

Le même auteur <sup>(2)</sup>, par action de la phénylhydrazine, en présence de benzène, de préférence, obtint un produit cristallisé, fondant à 76°, et correspondant à la formule :  $C^6H^4(OH)^2 + 2C^6H^5.NH.NH^2$ . Ce composé n'est donc pas une hydrazone, mais une simple combinaison, sans élimination d'eau, de 2 molécules de phénylhydrazine avec une molécule de résorcine. La phloroglucine lui donna de même, à froid, une combinaison avec 2 molécules de phénylhydrazine, mais celle-ci est susceptible de perdre facilement deux molécules d'eau pour donner une di-hydrazone, tandis que la combinaison de la résorcine est très peu stable et se décompose sans jamais pouvoir permettre l'isolement d'une hydrazone.

Comme la semicarbazide est un excellent réactif de la fonction cétone, nous l'avons fait agir sur la résorcine, en utilisant les techniques ordinaires de préparation des semicarbazones. Ni dans le cas de la résorcine, ni celui d'aucun de ses dérivés éthylés, nous n'avons obtenu de semicarbazone. Si la tétra-éthylrésorcine, dont la constitution est bien nettement établie, et dans laquelle la résorcine agit sous sa forme monocétonique et monophénolique, n'a pas donné de résultat positif, nous pouvons l'attribuer à un empêchement stérique de même ordre que celui qu'ont signalé MM. Haller

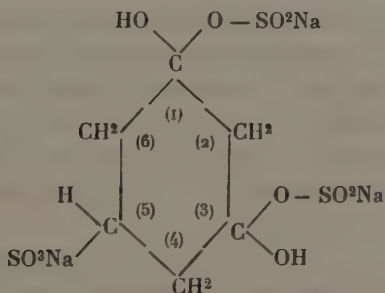
---

<sup>(1)</sup> *D. Chem. G.*, t. XIX, p. 163.

<sup>(2)</sup> *D. Chem. G.*, t. XXII, p. 2194.

et Bauer <sup>(1)</sup>, dans le cas des camphres dialcoylés. En effet alors que le monométhylcamphre donne une oxime et une semicarbazone, il n'en est pas de même pour le diméthylcamphre, et ces auteurs ont pu séparer ces deux dérivés méthylés grâce à cette observation.

W. Fuchs et B. Elsner <sup>(2)</sup>, ont préparé récemment un composé d'addition de la résorcine et du bisulfite de soude, dans lequel trois molécules de bisulfite de soude sont fixées sur ce corps. Ce composé, de formule :  $C^6H^9S^3O^{11}Na^3$ , maintenu, plusieurs heures, en présence d'un excès de soude, se transforme en sel de sodium de l'acide dihydrorésorcine-sulfonique symétrique :  $C^6H^5(OH)^2_{1-3}(SO^3H)_3$ , ce qui permet de donner à ce composé d'addition la formule :



où la résorcine réagit sous sa forme dicétonique. Ce composé constitue le seul produit préparé jusqu'à ce jour où les deux fonctions cétoniques de la résorcine aient pu être mises en évidence par une réaction caractéristique des cétones.

*Action de la semicarbazide en liqueur acétique sur la résorcine et ses dérivés éthylés.* — 4 g. 40 de résorcine sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, en même temps que 7 g. d'acétate de sodium fondu. On ajoute à la solution 11 g. 28 de chlorhydrate de semicarbazide desséché. On chauffe quelques instants au bain-marie et l'on abandonne à la température du laboratoire (18°). Au bout d'un mois, la

<sup>(1)</sup> *C. R.*, t. CXLVIII, p. 1645 et t. CLVI, p. 1503.

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.*

liqueur ne donne au contact de l'eau aucun précipité caractéristique de semicarbazone.

La même réaction effectuée avec les trois éthyl-résorcines précédemment préparées, a été également négative.

### CHAPITRE III

#### Étude des nitroso-résorcines

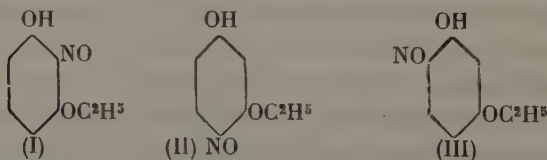
##### PARTIE THÉORIQUE

L'action de l'acide nitreux sur la résorcine a été étudiée par plusieurs chimistes, qui ont établi la préparation, les propriétés et la constitution des nitroso-résorcines.

Fèvre <sup>(1)</sup> prépara la mononitroso-résorcine en faisant agir à froid sur la résorcine en solution alcoolique, le nitrite d'amyloxy en présence de lessive de soude. Employant une molécule de chacun des corps entrant en réaction, il obtint le dérivé mononitrosé cristallisant avec une molécule d'eau de sa solution dans l'alcool faible, et il en décrivit les propriétés.

Henrich <sup>(2)</sup> et Walter <sup>(3)</sup> obtinrent de même le dérivé monosubstitué en opérant la condensation d'une molécule de résorcine et une molécule de nitrite d'amyloxy en présence d'éthylate de sodium.

Kietaibl <sup>(4)</sup> étudia la constitution de cette mononitroso-résorcine. Pour résoudre ce problème, il prépara les 3 dérivés nitrosés de la monoéthyl-résorcine :



<sup>(1)</sup> *Bul. Soc. Chim.* (2), t. XXXIX, p. 585.

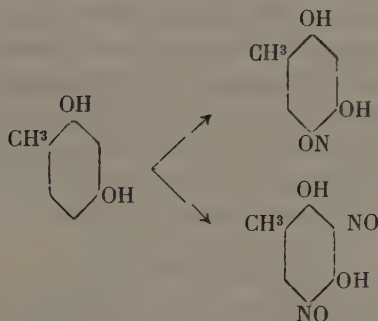
<sup>(2)</sup> *D. Chem. G.*, t. XXV, p. 4191.

<sup>(3)</sup> *D. Chem. G.*, t. XVII, p. 407.

<sup>(4)</sup> *Wiener Mon.*, t. XIX, p. 536.

Par réduction du composé (II), il obtint un dérivé aminé dont le chlorhydrate, chauffé à 150° avec de l'acide chlorhydrique, perd son groupe éthoxyle et se transforme en chlorhydrate de l'amino-4 résorcine, identique au produit de réduction de la mononitroso-résorcine de Fèvre. Dans celle-ci la substitution a donc lieu en (4), soit en para par rapport à l'un des oxhydryles.

Fitz <sup>(1)</sup> obtint le dérivé di-substitué en (2-4) en faisant agir sur une solution acétique de résorcine la quantité théorique de nitrite de potasse. Sa constitution fut établie par Kostanecki <sup>(2)</sup> qui constata, en particulier, que la crésorcine, ou méthyl-6-résorcine donne un dérivé mono- et un dérivé dinitrosé :



En résumé, la mononitroso-résorcine a été obtenue par action du nitrite d'amylo sur la résorcine, en présence d'éthylate de sodium, les modes opératoires variant suivant les auteurs ; la substitution a lieu en (4). La dinitroso-résorcine a été préparée par l'action de l'acide nitreux en liqueur acide, la substitution ayant lieu en (2-4). Seule la mononitroso-résorcine a été préparée par un procédé identique à celui qui donne le nitroso camphre, par exemple, par substitution d'un atome d'hydrogène au moyen d'un reste (NO), en utilisant comme agent de condensation l'éthylate de sodium.

<sup>(1)</sup> *D. Chem. G.*, t. VIII, p. 631.

<sup>(2)</sup> *D. Chem. G.*, t. XX, p. 3133.

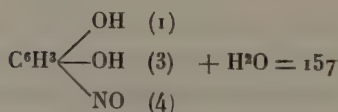
Nous avons tenté de réaliser la préparation de ces deux dérivés de substitution de la résorcine en faisant agir, en présence de méthylate de sodium, les quantités de nitrite d'amyle et de résorcine exactement nécessaires à la formation des dérivés mono et di-substitués. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 85 o/o, la nitroso-4-résorcine et la dinitroso-2-4-résorcine, que l'étude de leurs propriétés a permis d'identifier aux composés de Fèvre et de Fitz.

Nous avons, en outre, en partant de la mononitroso-résorcine préparé la dinitroso-résorcine, par action d'une nouvelle molécule de nitrite d'amyle, en présence de méthylate de sodium.

D'autre part, la chloro-4-résorcine, soumise à l'action du nitrite d'amyle et du méthylate de sodium, a fourni la chloro-4-nitroso-2-résorcine. Cette réaction nous permet de généraliser, dans ce cas, le mode de substitution des diphénoles, la substitution se faisant en (4) ou en (2), si la position (4) n'est pas libre.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### *Nitroso-4-résorcine.*



4 g. 60 de sodium sont ajoutés petit à petit à 46 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu, cette opération ayant lieu dans un ballon sec adapté à un réfrigérant ascendant. La solution de méthylate de sodium ainsi préparée est refroidie à la température de la glace fondante, et additionnée de 22 g. de résorcine, en évitant le plus possible l'accès de l'air. La dissolution est rapide et la liqueur se colore en rouge. Après refroidissement convenable, on ajoute petit à petit, en ayant soin de maintenir la température à 0°, 23 g. 40 de nitrite



d'amyle récemment distillé (Eb. :  $96^{\circ}$ - $99^{\circ}$ ) ; la coloration devient plus foncée et, le mélange s'épaissit et se prend en une masse rouge en 10 minutes environ. On s'assure de l'homogénéité de celle-ci et l'on maintient le mélange dans la glace pendant 2 à 3 heures. Le dérivé sodé est alors essoré et lavé à l'alcool et à l'éther. Après dessiccation, il donne avec l'eau une solution rouge, qui versée petit à petit dans une solution d'acide sulfurique dilué à 50/0, produit un précipité jaune de mononitrosorésorcine. Celui-ci, desséché dans le vide sulfurique, est dissous dans l'alcool à 50°, d'où le dérivé nitrosé cristallise par refroidissement en aiguilles jaune foncé contenant une molécule d'eau de cristallisation.

Pendant la dissolution à chaud dans l'alcool dilué, on constate un brunissement provenant de l'oxydation du dérivé nitrosé qu'il est difficile d'éviter. Nous nous sommes mis à l'abri de cette cause d'altération en effectuant la dissolution par épuisement au moyen du chloroforme bouillant, dans le lixivateur de Kumagawa. Le dérivé nitrosé cristallise alors en petite aiguilles brunâtres, anhydres, donnant à l'analyse les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1421	CO <sup>2</sup> = 0 g. 2714	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0448
II.	» = 0 g. 1636	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3120	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0542
III.	» = 0 g. 1012	N <sub>0,760</sub> = 8 cm <sup>3</sup> ,3	

Soit :

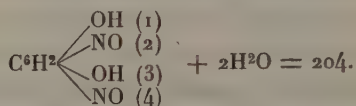
	I	II	III	Calculé pour C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> (NO)
C o/o	52,09	52,01	—	51,79
H o/o	3,51	3,68	—	3,59
N o/o	—	—	10,26	10,07

La mononitrosorésorcine se décompose sans fondre aux environs de  $150^{\circ}$ . Elle est soluble dans l'alcool, dans l'acétone, dans le chloroforme bouillant, peu soluble dans l'éther et dans l'eau.

Comme l'avait indiqué Fèvre, sa solution donne avec

beaucoup de sels métalliques des colorations extrêmement sensibles. Par exemple, au contact des sels ferreux, elle se colore en vert et cette réaction est encore positive avec des traces de sels de fer.

*Dinitroso-2-4-résorcine.*



A une solution de méthylate de sodium préparée au moyen de 9 g. 20 de sodium et 92 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu, on ajoute 22 g. de résorcine et, dans le mélange refroidi à 0°, on verse petit à petit, 46 g. 80 de nitrite d'amyle récemment distillé et refroidi à la même température. La coloration devient rouge foncé et la liqueur se prend en masse en 1/2 heure environ. Le mélange homogène est maintenu à la température de la glace fondante pendant 6 à 8 heures et la séparation du dérivé dinitrosé a lieu par un mode opératoire identique à celui utilisé pour la mononitrosorésorcine.

La dinitrosorésorcine cristallise en lamelles jaune brunâtre, de couleur assez semblable à celle de la mononitrosorésorcine. Elle se décompose sans fondre vers 115°. Elle est moins soluble que le composé précédent dans l'eau, l'alcool, l'acétone; elle est insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme. Le solvant qui convient le mieux pour sa cristallisation est l'alcool à 50°.

La dinitrosorésorcine cristallise de sa solution dans l'alcool à 50° avec 2 molécules d'eau de cristallisation qu'elle perd à 105°. Le produit desséché fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1715	CO <sup>2</sup> = 0 g. 2709	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0454
II. »	= 0 g. 1521	CO <sup>2</sup> = 0 g. 2404	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0330
III. »	= 0 g. 0693	N <sub>0,760</sub> = 9 cm <sup>3</sup> ,3	
IV. »	= 0 g. 0958	N <sub>0,760</sub> = 12 cm <sup>3</sup> ,7	

Soit :

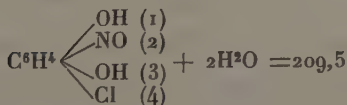
	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	Calculé pour $C^6H^4O^2(NO)^2$
C o/o	43,09	43,12			42,85
H o/o	2,94	2,41			2,38
N o/o			16,77	16,57	16,66

Pour déterminer l'eau de cristallisation, la dinitrosorésorcine a été desséchée à  $105^{\circ}$ , température à laquelle 0 g. 9255 perdent 0 g. 163, soit 17,61 o/o, ce qui correspond à 2 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique : 17,64 o/o).

*Préparation de la dinitrosorésorcine au moyen de la mononitrosorésorcine.* — 13 g. 90 de mononitrosorésorcine sont ajoutés à une solution de méthylate de sodium obtenue avec 2 g. 30 de sodium et 23 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. Au mélange refroidi, on ajoute 23 g. 40 de nitrite d'amyle et l'opération se continue comme dans le cas précédent.

Le produit obtenu présente tous les caractères de la dinitrosorésorcine.

*Chloro-4-nitroso-2-résorcine.*



Dans une solution de méthylate de sodium obtenue au moyen de 1 g. 38 de sodium et 14 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu, on dissout 8 g. 70 de chloro-4-résorcine. Au mélange refroidi à 0°, on ajoute 7 g. 05 de nitrite d'amyle récemment distillé. La coloration devient rouge foncé et la liqueur se prend en masse au bout d'une heure. L'isolement du dérivé nitrosé est effectué après 5 heures de contact, en suivant le même mode opératoire que dans les cas précédents.

La cristallisation dans l'alcool faible fournit un produit cristallisé en lamelles jaunes solubles dans l'alcool, même dilué, dans l'acide acétique et la benzine.

A l'analyse il fournit les résultats suivants :

I. 0 g. 8150 perdent à 105° 0 g. 587, soit 17,20 o/o, ce qui correspond à 2 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique : 17,18 o/o).

## II. Analyse élémentaire.

I. Prise d'essai	= 0 g. 1540	CO <sup>2</sup> = 0 g. 2376	H <sup>2</sup> O = 0 gr. 0306
II. »	= 0 g. 1505	CO <sup>2</sup> = 0 g. 2313	H <sup>2</sup> O = 0 gr. 0336
III. »	= 0 g. 1025		N <sub>0,760</sub> = 6 cm <sup>3</sup> ,8
IV. »	= 0 g. 1130		N <sub>0,760</sub> = 7 cm <sup>3</sup> ,6
V. »	= 0 g. 2120		AgCl = 0 gr. 1806
VI. »	= 0 g. 2261		AgCl = 0 g. 1826

Soit :

	I	II	III	IV	V	VI	Calculé pour C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ClO <sup>2</sup> (NO)
	—	—	—	—	—	—	—
Co/o	42,08	41,91					41,49
Ho/o	2,21	2,41					2,30
No/o			8,29	8,41			8,07
Cl o/o					21,06	19,97	20,46

La nitroso-4-résorcine ne donne pas de dérivé chloré par action du chlorure de sulfuryle en solution étherée.

## CHAPITRE IV

## Fixation de l'anhydride carbonique sur la résorcine.

Etude de la préparation de l'acide  $\beta$ -résorcylique  
et de quelques dérivés.

## PARTIE THÉORIQUE

La fixation de l'anhydride carbonique se fait avec la plus grande facilité sur les diphénols. Le cas particulier de la résorcine a été étudié par Senhofer et Brunner <sup>(1)</sup>, qui utilisèrent comme source d'anhydride carbonique, la dissociation d'une solution aqueuse de bicarbonate alcalin à l'ébullition.

Kostanecky <sup>(2)</sup> réalisa un mode opératoire simple, consistant en l'ébullition pendant une heure et demie d'une solution de 20 g. de résorcine et de 100 g. de bicarbonate de soude dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau. Il obtenait ainsi un bon rende-

On connaît trois acides provenant de la fixation de l'anhydride carbonique sur la résorcine ; ce sont l'acide  $\alpha$ -résorcylique ou acide

dioxybenzoïque-1-3-5 :  $C^6H^3$   $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (5) \end{cases}$  l'acide  $\beta$ -résorcylique ou acide

dioxybenzoïque-1-3-4 :  $C^6H^3$   $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (4) \end{cases}$ , et l'acide  $\gamma$ -résorcylique ou

acide dioxybenzoïque 1-3-2 :  $C^6H^3$   $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{CO}^2\text{H} & (2) \\ \text{OH} & (3) \end{cases}$ . Au sujet de la nomen-

clature des acides résorcyliques substitués que nous étudierons au cours de ce chapitre, nous indiquerons l'élément substitué avec sa place dans le noyau, suivi de la désignation dioxybenzoïque-1-3-4, quand il s'agira de produits de substitution de l'acide  $\beta$ -résorcylique ou dioxybenzoïque-1-3-4, par exemple. Ainsi, l'acide chloro-2-dioxyben-

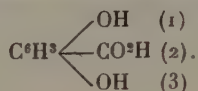
zoïque-1-3-4 correspond à la formule :  $C^6H^2$   $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{Cl} & (2) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (4) \end{cases}$ .

<sup>(1)</sup> *Mon. f. Chem.*, t. I, p. 236.

<sup>(2)</sup> *D. Chem. G.*, t. XVIII, p. 1983.

ment d'acide  $\beta$ -résorcylique  $C^6H^3 \begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (4) \end{cases}$ , accompagné

de très faibles quantités d'acide  $\gamma$ -résorcylique :



Nous avons tenté pour la préparation de l'acide résorcylique la fixation de l'anhydride carbonique sur la résorcine sodée. Celle-ci a été préparée par action du méthylate de sodium sur la résorcine, et élimination de l'excès d'alcool méthylique par distillation dans un courant d'hydrogène sous pression réduite. La résorcine sodée fixe, dès 115°-120°, l'anhydride carbonique, en opérant dans un autoclave d'acier, sous 6 atmosphères de pression. Le rendement en acide  $\beta$ -résorcylique atteint 85 à 90 o/o.

Le problème de la place de la fixation de l'anhydride carbonique a été étudié par Barth et Senhofer<sup>(1)</sup>, qui utilisèrent les remarques suivantes :

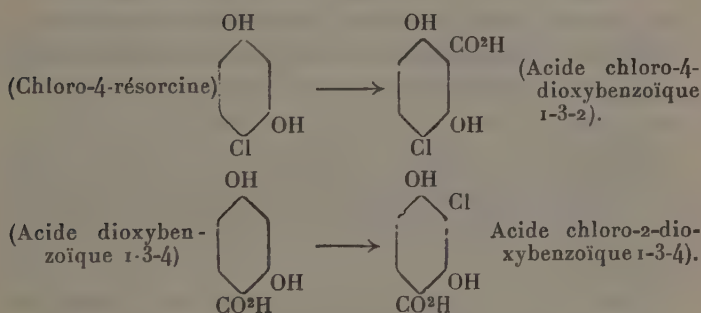
« Par distillation du sel potassique de l'acide disulfobenzoïque et de l'acide phényldisulfonique, on obtient le même dicyanobenzène, qui, sous l'action de la potasse, fournit, non pas de l'acide téréphtalique, mais de l'acide isophtalique. Ces faits pourraient faire admettre que l'acide dioxybenzoïque appartient comme l'acide isophtalique, à la série méta. Mais, de même que l'acide disulfonique, l'acide bromophénylesulfonique fournit en abondance de la résorcine par fusion potassique, et pourtant ce dernier acide donne un dicyanobenzène différent de celui préparé dans le cas précédent, et par action de la potasse on obtient de l'acide téréphtalique ». Il faut donc admettre qu'il se produit une transposition moléculaire sous l'action du cyanure de potassium et les auteurs concluent

(1) *Ann. der Chem.*, t. CLXXIV, p. 236.



de ces essais que l'acide dioxybenzoïque 1-3-4 ou  $\beta$ -résorcylque possède son carboxyle en (4), les oxhydryles étant en (1) et (3).

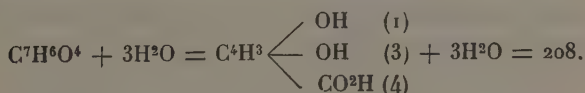
Nous sommes arrivé à résoudre ce problème d'une façon plus simple. La dichloro-2-4-résorcine ne donnant pas d'acide dichloro-2-4-résorcylque ni par la méthode de Kostanecki, ni par fixation sous pression de  $\text{CO}^2$  sur la dichlororésorcine sodée, nous sommes en droit de conclure que le carboxyle se fixe dans la résorcine en (2) ou en (4). Or, si l'on fixe de l'anhydride carbonique sur la chloro-4-résorcine, on obtient l'acide chloro-4-dioxybenzoïque-1-3-2 (Point de fusion :  $215^0$ - $216^0$ ). D'autre part, si l'on traite en solution étherée, l'acide  $\beta$ -résorcylque par le chlorure de sulfuryle, on obtient un acide beaucoup moins soluble dans l'eau que le précédent, et présentant un point de fusion de  $202^0$ ; cet acide est l'acide chloro-2-dioxy-benzoïque 1-3-4 :



La fixation du groupe  $\text{CO}^2$  se fait donc en (4), sauf si cette place est occupée; dans ce cas, la fixation a lieu en (2).

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Acide  $\beta$ -résorcylque ou dioxybenzoïque-1-3-4 :*



A une solution de méthylate de sodium préparée au moyen de 4 g. 60 de sodium et de 46 g. d'alcool méthylique absolu, on ajoute 22 g. de résorcine sèche. La liqueur est distillée dans un courant d'hydrogène sous pression réduite, et la résorcine sodée sèche est introduite dans un autoclave d'acier, où elle est soumise à l'action de l'anhydride carbonique sous 6 atmosphères de pression, pendant trois heures à 115°-120°. Le produit de la réaction refroidi est repris par de l'eau et traité par l'éther, afin de séparer la résorcine non transformée. Puis, en liqueur acide, il est agité à nouveau avec de l'éther qui s'empare de l'acide résorcylique; celui-ci, après évaporation de l'éther, est soumis en liqueur aqueuse, au bain-marie, à l'action décolorante du noir animal. Après une demi-heure de contact, la solution filtrée, et concentrée, laisse cristalliser l'acide résorcylique.

Le produit cristallisé soumis à la cristallisation fractionnée, donne de l'acide  $\beta$ -résorcylique ou dioxybenzoïque 1-3-4, moins soluble, et une faible proportion d'acide  $\gamma$ -résorcylique ou dioxybenzoïque 1-3-2. Le rendement en acide résorcylique total atteint 85 o/o de la résorcine mise en œuvre, la quantité d'acide  $\gamma$ -résorcylique ne dépassant pas 4 o/o.

La fixation de l'anhydride carbonique se fait très bien sur la résorcine sodée en solution dans l'alcool méthylique absolu. On évite ainsi la distillation du solvant en courant d'hydrogène.

Parmi les essais que nous avons effectués pour réaliser les conditions optima de formation de l'acide résorcylique, signalons celui qui eut lieu à 100°, sous 6 atmosphères; on constate qu'il y a déjà fixation de l'anhydride carbonique à cette température. Cet essai prouve la remarquable facilité de remplacement d'un atome d'hydrogène de la résorcine.

Nous avons préparé l'acide  $\beta$ -résorcylique par la technique de Kostanecki <sup>(1)</sup>, afin de comparer les rendements des deux modes de préparation.

---

(1) *Loc. cit.*

20 g. de résorcine, dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, sont additionnés de 100 g. de bicarbonate de potasse, et le mélange est porté à l'ébullition pendant une heure et demie. Le bicarbonate se dissocie à chaud et l'anhydride carbonique se fixe sur la résorcine. La séparation de l'acide résorcylique se fait comme dans les cas précédents. Le rendement de cette opération est voisin de 80 o/o.

*Propriétés de l'acide  $\beta$ -résorcylique.* — Cristaux incolores, de saveur légèrement sucrée, solubles dans l'eau à chaud, très solubles dans l'éther, les hydrocarbures aromatiques et l'acide acétique. Ils perdent leur eau de cristallisation à 105°, et c'est sur ce produit anhydre que nous avons déterminé le point de fusion instantané au bloc de Maquenne. Nous avons trouvé 235°-236°.

Les chiffres donnés par les divers auteurs sont très variables (de 190° à 213°). Ces divergences proviennent certainement de la décarboxylation facile de l'acide à ces températures ; un résultat exact ne peut être obtenu que par la prise du point de fusion instantané du produit desséché à 105°.

*Dosage de l'eau de cristallisation.* — 0 g. 9450 d'acide  $\beta$ -résorcylique perdent 0 g. 2490 à 105°, ce qui correspond à 3 molécules d'eau de cristallisation (26,33 o/o) (chiffre théorique : 25,96 o/o).

*Analyse élémentaire du produit desséché à 105°.*

I. Prise d'essai	= 0 g. 1605	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3225	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0533
II.       »	= 0 g. 1820	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3670	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0620

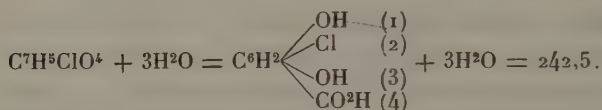
Soit :

	I	II	Calculé pour C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup>
	—	—	—
C o/o	54,81	55,01	54,54
H o/o	3,69	3,78	3,88

*Titrage acidimétrique.* — 0 g. 0812 d'acide desséché, dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau, sont neutralisés par 5 cm<sup>3</sup> 2 de soude décinormale, correspondant à 0 g. 0208 de NaOH, en présence de phtaléine (chiffre théorique = 0 g. 0210 NaOH).

*Action du chlorure de sulfuryl sur l'acide β-résorcylique.*

*Acide chloro-2-dioxybenzoïque 1-3-4.*



7 g. 7 d'acide résorcylique desséché à 105°, sont dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. A la solution on ajoute petit à petit 6 g. 75 de chlorure de sulfuryle. Cette opération est effectuée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, et auquel est adapté une ampoule à robinet permettant l'introduction du chlorure de sulfuryle, car la réaction est très vive. Il se dégage de l'anhydride sulfureux et des vapeurs d'acide chlorhydrique. Lorsque la réaction est terminée, l'éther est distillé, et le résidu sec est repris par l'eau. où il est assez peu soluble même à l'ébullition. Afin d'obtenir des cristaux parfaitement incolores, la solution chaude est additionnée de noir animal et elle est maintenue à la température du bain-marie pendant une demi-heure.

Les cristaux obtenus par le refroidissement de la solution aqueuse filtrée sont constitués par des aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans les solvants organiques usuels. Le point de fusion instantané du produit desséché à 105° est de 203°.

*Détermination de l'eau de cristallisation.* — 0 g. 8723 perdent à l'étuve à 105°, 0 g. 1989, ce qui correspond à 22,8 o/o du poids primitif, soit à 3 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique = 22,27 o/o).

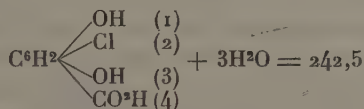
*Analyse élémentaire du produit desséché à 105° :*

I. Prise d'essai	= 0 g. 1510	CO <sup>2</sup> = 0 g. 2497	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0340
II.        »	= 0 g. 1605	CO <sup>2</sup> = 0 g. 2630	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0363
III.       »	= 0 g. 2001	AgCl = 0 g. 1491	
IV.       »	= 0 g. 1922	AgCl = 0 g. 1436	

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> ClO <sup>4</sup>
C o/o	45,09	44,69			44,58
H o/o	2,50	2,51			2,65
Cl o/o			18,42	18,48	18,83

Le produit obtenu par la fixation du chlore sur l'acide  $\beta$ -résorcylique est donc l'acide chloro-2-dioxybenzoïque 1-3-4 correspondant à la formule :



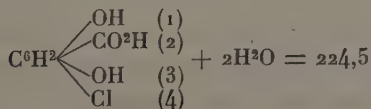
Son sel de sodium cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 105°. Il est très soluble dans l'eau et lui communique une réaction acide au tournesol.

*Dosage de l'eau.* — 0 g. 5970 perdent à 105°, 0 g. 0436, soit 7,31 o/o (chiffre théorique : 7,87 o/o).

*Dosage du sodium.* — 0 g. 5432 de sel desséché donnent 0 g. 1849 de SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>, soit 11,21 o/o (chiffre théorique ; 10,92 o/o).

*Fixation de l'anhydride carbonique  
sur la chloro-4-résorcine.*

*Acide chloro-4-dioxybenzoïque-1-3-2.*



Une solution de 10 g. de chloro-résorcine dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau additionnée de 40 g. de bicarbonate de potasse est maintenue

à l'ébullition pendant une heure et demie, au réfrigérant à reflux. L'extraction de l'acide formé a lieu comme dans le cas de l'acide résorcylique. On obtient ainsi avec un rendement de 76 o/o de la chlororésorcine mise en œuvre, des cristaux incolores, plus solubles dans l'eau bouillante que l'acide résorcylique chloré précédent, solubles dans l'éther, le benzène et les solvants organiques usuels, sauf l'éther de pétrole. Le point de fusion instantané pris au bloc de Maquenne est de 215°-216°, pour le produit desséché à 105°.

*Détermination de l'eau de cristallisation.* — 0 g. 9870 desséchés à 105°, perdent 0 g. 179 de leur poids, soit 17,2 o/o, ce qui correspond à 2 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique = 16,1 o/o).

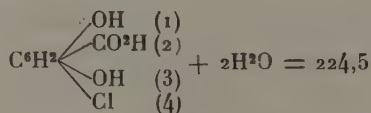
*Analyse élémentaire du produit desséché.*

I. Prise d'essai	= 0 g. 1621	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 2661	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0410
II. »	= 0 g. 1805	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 2970	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0414
III. »	= 0 g. 2016		AgCl	= 0 g. 1580	
IV. »	= 0 g. 2120		AgCl	= 0 g. 1644	

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C <sup>7</sup> H <sup>3</sup> ClO <sup>2</sup>
C o/o	44,77	44,87	—	—	44,56
H o/o	2,81	2,55	—	—	2,65
Cl o/o	—	—	19,40	19,15	18,83

Le produit obtenu par fixation d'anhydride carbonique sur la chlororésorcine est l'acide chloro-4-dioxybenzoïque 1-3-2, de formule :



son sel de sodium cristallise avec 3 molécules d'eau qu'il perd à 105°. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et ses solutions sont acides au tournesol.

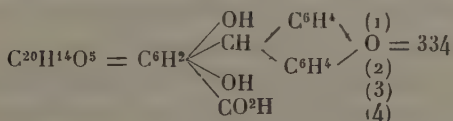
*Dosage de l'eau.* — 0 g. 5231 perdent à 105°, 0 g. 1103, soit 21,1 o/o (chiffre théorique : 20,41 o/o).

*Dosage du sodium.* — 0 g. 4951 de sel desséché donnent 0 g. 1731 de  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , soit 11,33 o/o (chiffre théorique : 10,92 o/o).

L'anhydride carbonique ne se fixe pas sur la dichloro-2-4-résorcine.

*Action du xanthydroI sur l'acide  $\beta$ -résorcylique.*

*Acide xanthyl-2-dioxybenzoïque 1-3 4 :*



6 g. 16 d'acide  $\beta$ -résorcylique desséché sont dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable. A la solution on ajoute 7 g. 92 de xanthydroI. La liqueur se colore en rouge foncé, et au bout de deux heures, on voit apparaître des cristaux dans le liquide. Après 24 heures, le précipité est séparé et la liqueur acétique est concentrée par distillation. Les cristaux déposés par refroidissement sont soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool, en même temps que les cristaux déposés spontanément de la solution acétique.

On obtient ainsi des cristaux incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, se colorant rapidement en rose à la lumière. Le point de fusion instantané du produit desséché ne peut être déterminé avec exactitude, celui-ci se colorant en rouge et se ramollissant sans fondre à 200°.

*Analyse élémentaire du produit.*

I. Prise d'essai = 0 g. 1605     $\text{CO}^2 = 0$  g. 4240     $\text{H}^2\text{O} = 0$  g. 0592

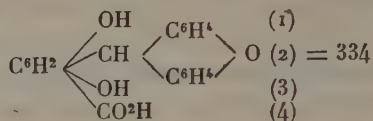
II.                    "            = 0 g. 1720     $\text{CO}^2 = 0$  g. 4536     $\text{H}^2\text{O} = 0$  g. 0640

Soit :

	I	II	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^5$
C o/o	72,04	71,92	71,85
H o/o	4,08	4,13	4,19



L'acide ainsi préparé correspond à la formule :



son sel de sodium cristallise avec 2 molécules d'eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

*Dosage de l'eau.* — 0 g. 7280 perdent à 105°, 0 g. 0672, soit 9,23 o/o (chiffre théorique : 9,18 o/o).

*Dosage du sodium.* — 0 g. 6608 de produit desséché donnent 0 g. 1420 de  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , soit 6,96 o/o (chiffre théorique : 6,40 o/o).

Nous avons tenté de préparer un acide isomère du précédent en faisant agir sur la xanthyl-4-résorcine, en présence de méthylate de sodium, l'anhydride carbonique, sous 6 atmosphères de pression, à des températures variant de 120° à 160°. Nous n'avons jamais observé la fixation d'anhydride carbonique dans ce cas.

## CHAPITRE V

### Etude de la condensation de la résorcine avec l'aldéhyde benzoïque.

#### PARTIE THÉORIQUE

La condensation de la résorcine et de la benzaldéhyde a été étudiée par plusieurs auteurs.

Baeyer<sup>(1)</sup>, en milieu sulfurique, obtint un produit résineux, soluble dans l'acide sulfurique, et n'isola aucun composé cristallisé.

Michael<sup>(2)</sup>, par addition de petites quantités d'acide chlorhydrique d'une solution alcoolique de résorcine et d'aldé-

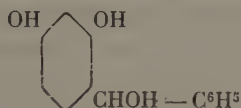
<sup>(1)</sup> *D. Chem. G.*, t. V, p. 25.

<sup>(2)</sup> *Am. Chem. Journ.*, t. V, p. 338.

hyde benzoïque, obtint un produit amorphe auquel il attribua la formule :  $C^{26}H^{20}O^4$ . Ce produit de condensation donne un dérivé tétraacétylé; il est d'autre part susceptible de se transformer sous l'action des acides minéraux, en un isomère cristallin, peu soluble dans l'alcool.

Liebermann et Lindenbaum <sup>(1)</sup>, préparèrent, en solution alcoolique, en présence d'acide sulfurique, un composé,  $C^{13}H^{10}O^3$  donnant un triacétate.

F -G. Pope et H. Howard <sup>(2)</sup> firent réagir en liqueur aqueuse et alcaline la résorcine et la benzaldéhyde. Ils obtinrent ainsi une résine qu'ils ne purent faire cristalliser, et qu'ils décrivirent comme le dihydroxy-2-4-benzhydrol :



Ces résultats nous permettent donc de constater qu'en liqueur acide la condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque tend à donner des dérivés cristallins de composition variable, suivant les modes opératoires employés par les divers auteurs. En liqueur alcaline, au contraire, Pope et Howard n'ont obtenu qu'un composé amorphe, résine qu'ils ne purent faire cristalliser, mais dont ils firent cependant une étude assez complète.

Nous avons utilisé, comme agent de condensation, le méthylate de sodium; la réaction est alors très vive, mais il nous a été impossible d'isoler un produit de condensation cristallisé, quel que soit le solvant employé. L'action de l'acide acétique sur le produit amorphe est intéressante. Celui-ci se dissout abondamment dans cet acide à l'ébullition, mais, pendant le refroidissement, la solution devient trouble et il se forme un dépôt cristallin dans le tube à essai. Il est certain qu'il ne s'agit point d'une simple cris-

<sup>(1)</sup> *D. Chem. G.*, t. XXXVII, p. 1171.

<sup>(2)</sup> *Chem. Soc.*, t. XCVII, p. 77.

tallisation dans l'acide acétique, et le dépôt cristallin observé est dû à l'action de cet acide sur le produit amorphe primitif.

Nous avons donc songé à employer l'acide acétique comme agent de condensation, et nous avons obtenu soit en opérant à la température du laboratoire, soit, de préférence, à la température du bain-marie, en quelques heures, un produit cristallin incolore provenant de l'action de la benzaldéhyde sur la résorcine. Le composé ainsi préparé est facile à séparer, mais il était nécessaire, avant de le soumettre à l'analyse, de le faire cristalliser dans un solvant approprié. Or il est extrêmement peu soluble dans les solvants organiques usuels, ce qui en rend l'étude très difficile. Mais en considérant la solubilité de ce produit dans les divers alcools, nous avons constaté que celle-ci devenait plus notable quand le point d'ébullition de l'alcool s'élevait. Aussi nous sommes-nous adressé au cyclohexanol (point d'ébullition :  $161^{\circ}$ ) et à l'alcool benzylique (point d'ébullition :  $200^{\circ}$ ), et nous avons obtenu à l'ébullition des solutions, d'où le composé cherché cristallisait par refroidissement, apparaissant dès lors constitué par de longues aiguilles prismatiques incolores.

Nous n'avons pu prendre le point de fusion du produit cristallisé ainsi obtenu, car quel que soit le procédé utilisé, point de fusion en tube effilé, au contact de l'air ou dans le vide, ou point de fusion instantané au bloc de Maquenne, il se colore et se résinifie dès que la température atteint  $100^{\circ}$ . Il se ramollit au-dessus de  $250^{\circ}$  sans jamais présenter de point de fusion net.

Maintenu dans le vide sulfurique pendant plusieurs jours, il ne perd pas de poids, mais il retient cependant des quantités notables d'eau, atteignant 15 à 18 o/o. Or, par dessiccation à l'étuve à  $100^{\circ}$  il se colore en rouge-brun, en s'altérant, et sa dessiccation ne peut être obtenue que dans une étuve à  $40^{\circ}$ , en opérant dans le vide, ou dans une atmosphère de gaz inerte. Au bout de 36 à 48 heures, son poids ne varie plus, et il peut dès lors être soumis à l'analyse. Celle-ci permet de

lui attribuer la formule  $[C^{13}H^{10}O^2]^n$ . Le produit de condensation formé dans cette réaction est donc de la benzylidène-résorcine ou un de ses polymères. Ce résultat a été confirmé par l'étude de son dérivé acétylé, que nous avons préparé, par ébullition avec de l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude fondu. Il cristallise de l'alcool ou de l'acide acétique à l'ébullition, mais sa solubilité est faible dans ces solvants. Dans la nitrobenzine, au contraire, il se dissout plus abondamment, ce qui permet de déterminer le poids moléculaire de ce dérivé acétylé par la méthode cryoscopique, et d'être, par le fait même, fixé sur la formule à attribuer à la benzylidène-résorcine. Les résultats obtenus conduisent à la formule  $[C^{17}H^{14}O^4]^2$  pour le dérivé acétylé, d'où pour la combinaison benzylidénique de la résorcine, à la formule  $[C^{13}H^{10}O^2]^2 = C^{26}H^{20}O^4$ .

Nous avons dès lors préparé les diverses combinaisons benzylidéniques de la résorcine obtenues par les auteurs précités, et nous avons constaté les faits suivants :

Les composés de Michael et de Lindenbaum et Liebermann, préparés en liqueur acide, cristallisent de leurs solutions dans l'alcool benzylique dans la même forme d'aiguilles prismatiques que le produit obtenu en liqueur acétique. Les cristaux, ainsi préparés, présentent la même composition centésimale que le produit précédent, et donnent le même dérivé acétylé. Le composé de Pope et Howard se dissout dans l'acide acétique, de même que le produit de condensation obtenu en présence de méthylate de sodium. Dans les deux cas, la solution acétique, maintenue au bain-marie 4 à 5 heures, laisse déposer un composé cristallin, cristallisant de ses solutions dans le cyclohexanol et dans l'alcool benzylique, et possédant la composition et les caractères du produit de condensation en liqueur acétique.

Donc, la condensation en liqueur acide conduit à un composé benzylidénique de formule :  $C^{26}H^{20}O^4$ , que fournit aussi

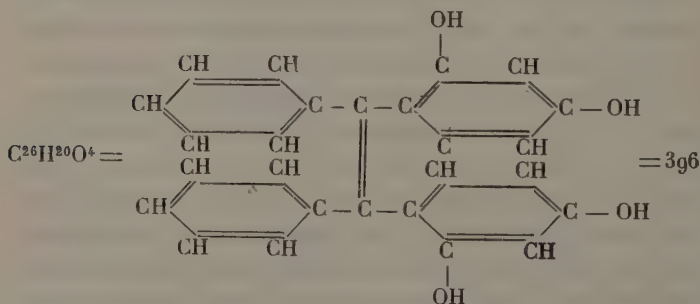
l'action de l'acide acétique sur les divers produits amorphes obtenus par les différentes méthodes proposées.

Pour établir la place de la substitution de la benzaldéhyde dans la résorcine, nous avons tenté de la condenser avec des dérivés de ce diphenol dont la constitution a été nettement établie. Alors que la benzaldéhyde ne réagit pas sur la tétraéthylrésorcine de Herzig et Zeisel, elle réagit sur le dérivé triéthylé. Cette action tend à prouver que l'aldéhyde est fixée en para par rapport à l'un des oxhydryles.

Michael attribuait au produit de condensation benzyldénique qu'il avait obtenu <sup>(1)</sup>, la formule suivante, qui n'était, à vrai dire, appuyée d'aucun fait expérimental :



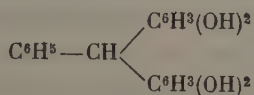
L'étude que nous avons entreprise à ce sujet confirme ces résultats, et grâce à la détermination du poids moléculaire du dérivé acétylé, et de la place des substitutions dans la molécule de la résorcine, nous sommes en droit d'attribuer à la combinaison benzyldénique de la résorcine, la formule :



Notons qu'une autre combinaison benzyldénique de la

(1) *Loc. cit.*

résorcine a été préparée par Dolner <sup>(1)</sup>, qui obtint le tétraoxy-triphénylméthane ou benzylidénedirésorcine :



par action réductrice du zinc sur une solution alcaline de résorcinebenzéine. C'est un produit cristallisé, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, et fondant à 171°.

Parmi les autres aldéhydes aromatiques, se conduisant en liqueur acétique comme l'aldéhyde benzoïque, nous citerons la vanilline et le pipéronal, dont nous avons préparé le produit de condensation avec la résorcine. L'aldéhyde cinnamique ne nous a pas fourni de produit de condensation cristallisé, et le furfural a donné par action sur la résorcine, en liqueur acétique, un liquide noirâtre, ne permettant la séparation d'aucun produit défini.

En opérant dans les mêmes conditions, nous n'avons pas pu isoler de produit de condensation cristallisé de l'action de la benzaldéhyde sur la pyrocatechine et l'hydroquinone.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Essai de condensation de la résorcine avec l'aldéhyde benzoïque, en présence de méthylate de sodium.* — Dans un ballon bien sec, relié à un réfrigérant à reflux et contenant 23 cc. d'alcool méthylique absolu, on introduit petit à petit 2 g. 30 de sodium divisé. A la solution refroidie, on ajoute 11 g. de résorcine sèche, dissous dans 50 cc. d'alcool méthylique absolu. Après refroidissement à la température de la glace fondante, on mélange à cette liqueur une solution également refroidie de 10 g. 60 de benzaldéhyde dans 50 cc. d'alcool méthylique. La liqueur, qui se colore en rouge, est maintenue à basse température pendant 40 à 50 minutes.

(1) Lieb, Ann., t. CCXVII, p. 235.



L'odeur d'aldéhyde benzoïque a disparu à peu près complètement, et la solution est diluée dans 500 cc. d'eau distillée froide. L'addition du liquide ainsi obtenu à 500 cc. d'acide chlorhydrique dilué à 10/0, et convenablement refroidi, détermine un précipité jaune pâle, amorphe, facile à essorer. Il est lavé successivement au bisulfite de soude, et à l'eau distillée, puis desséché dans le vide sulfurique.

Le produit de condensation, préparé de cette façon, se présente sous la forme d'un composé pulvérulent, amorphe, jaune pâle, inodore, léger. Il est extrêmement soluble dans la plupart des solvants organiques, alcool, éther, éther acétique, chloroforme, acide acétique, pyridine, et se dissout en outre très rapidement dans les solutions alcalines, en donnant une liqueur rouge, d'où les acides dilués précipitent à nouveau la résine en flocons jaunâtres. Tous les essais de cristallisation dans les divers solvants ont donné des résultats négatifs ; aucun cristal n'apparaît dans les solutions par refroidissement.

*Action de l'acide acétique sur cette résine.* — 10 g. de résine sont dissous dans 100 cc. d'acide acétique, à l'ébullition. La solution rouge brunâtre est maintenue au bain-marie bouillant pendant 6 heures. Après refroidissement, le précipité cristallin qui s'est rassemblé au fond du ballon est essoré et lavé à l'acide acétique, puis à l'alcool et à l'éther.

Il se présente sous la forme d'un produit cristallin, légèrement coloré en jaune, extrêmement peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillants, plus soluble dans l'alcool amylique et surtout dans le cyclohexanol et l'alcool benzylique. La solution dans ce dernier solvant abandonne par refroidissement un produit incolore, que l'on essore et qu'on lave à l'éther jusqu'à disparition complète de toute odeur benzylique. Au microscope, il se présente en longues aiguilles incolores devenant légèrement roses à la lumière au bout de quelque temps. Il se colore plus rapidement à chaud et se



résinifie à 100°, quand on veut en prendre le point de fusion par les procédés usuels.

Il retient énergiquement de l'eau dans la proportion de 15 à 18 o/o et ne l'abandonne qu'en 36 à 48 heures si on le maintient à une température de 45° à 50°, dans le vide.

Après dessiccation complète, l'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1586	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4565	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0710
II.           "	= 0 g. 1505	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4330	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0702

Soit .

	I	II	Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup>
C o/o	78,49	78,46	78,79
H o/o	4,97	5,18	5,05

*Condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque, en présence d'acide acétique.*

1° A la température du laboratoire. — On introduit dans un flacon bouchant à l'émeri :

Résorcine . . . . .	11 g.
Aldéhyde benzoïque . . . .	10 g. 60
Acide acétique . . . . .	25 cc.

La dissolution se fait rapidement et l'on abandonne le mélange pendant quelques heures à la température du laboratoire (18°). Au début le liquide se colore en rose, puis il devient louche et, au bout de 24 heures, un abondant précipité blanchâtre cristallin s'est séparé. Il est essoré, lavé à l'acide acétique et à l'alcool, puis desséché dans le vide sulfurique.

Cette réaction est assez capricieuse, et en raison des variations de température, elle conduit souvent à un produit amorphe et résineux. Aussi lui avons-nous préféré l'action de la température du bain-marie qui conduit à des résultats plus constants.

2° A la température du bain-marie. -- Une dissolution acétique, ayant la composition indiquée ci-dessus, est placée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, et chauffée au bain-marie. Au bout d'une heure environ, des cristaux apparaissent dans la liqueur, et se précipitent sur les parois du ballon. Au bout de 6 à 8 heures, on laisse refroidir le produit de réaction et l'on sépare le précipité. Celui-ci est essoré, lavé à l'alcool, puis à l'éther, et après dessiccation dissous dans l'alcool benzylique à l'ébullition. Il cristallise de sa solution en longues aiguilles incolores; celles-ci sont lavées à l'éther, jusqu'à disparition de toute odeur benzylique.

Le produit ainsi obtenu présente tous les caractères de celui provenant de la condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque en présence de méthylate de sodium, et traité par l'acide acétique.

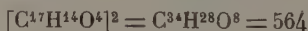
Après dessiccation dans le vide à 40°-50°, il fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1319	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 3776	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0575
II. " "	= 0 g. 1435	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4140	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0640
Soit :					

	I	II	Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup>
C o/o	78,07	78,67	78,79
H o/o	4,84	4,96	5,05

En raison de son poids moléculaire élevé et de sa très faible solubilité dans les solvants organiques dont la constante cryoscopique est connue, il ne nous a pas été possible de déterminer le poids moléculaire de ce composé benzylidénique, et, par suite, d'en indiquer la polymérisation.

*Dérivé acétylé de la benzylidène-résorcine.*



5 g. de benzylidène-résorcine sont additionnés de 5 g. d'acétate de soude fondu, et de 25 cc. d'anhydride acétique (Eb. : 146°-149°), et traités à reflux pendant 4 heures. Par

refroidissement, la solution se prend en masse cristalline. Celle-ci traitée par l'eau distillée au bain-marie, se dissout partiellement et la partie insoluble est soumise à l'action de la soude à 1/10 qui dissout le composé benzyldénique n'ayant pas réagi, en se colorant en rose jusqu'à complète élimination de tout composé phénolique. Après lavage à l'alcool et à l'éther, le dérivé acétylé est purifié par cristallisation dans la nitrobenzine où il se dissout abondamment à l'ébullition. Il se dépose par refroidissement en fines aiguilles prismatiques incolores, insolubles dans les solutions alcalines, assez peu solubles à chaud dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther acétique, et les hydrocarbures aromatiques. Il se dissout plus abondamment dans la nitrobenzine et dans le phénol.

Au bloc de Maquenne, il fond (point de fusion instantané) à 364-366°.

L'analyse élémentaire du produit sec fournit les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1705	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4560	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0760
II.	» = 0 g. 1350	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3600	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0550

Soit :

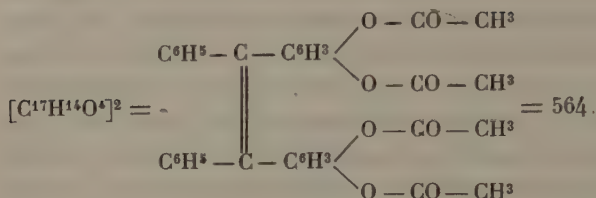
	I	II	Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup>
C o/o	72,95	72,72	72,34
H o/o	4,95	4,52	4,96

La détermination du poids moléculaire a pu être faite, en utilisant la nitrobenzine comme solvant.

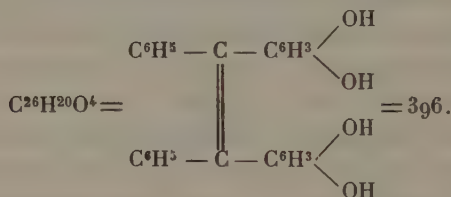
*1<sup>er</sup> essai.* — Une dissolution de 0 g. 1230 dans 38 g. 396 de nitrobenzine redistillée donne un abaissement du point de congélation de 0°05, ce qui correspond à un poids moléculaire de 560,5.

*2<sup>e</sup> essai.* — Une dissolution de 0 g. 1482 dans 35 g. 982 de nitrobenzène donne un abaissement du point de congélation de 0°05, ce qui correspond à un poids moléculaire de 576,6.

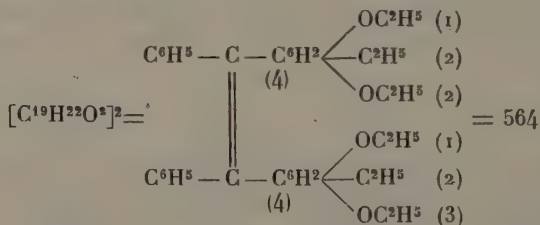
La formule de ce dérivé acétylé est :



On est donc en droit d'attribuer à la combinaison benzylidénique de la résorcine obtenue par le mode opératoire que nous avons décrit la formule préconisée par Michael :



*Benzylidène-4-triéthyl-1-2-3-résorcine*



5 g. 82 de triéthylrésorcine sont dissous dans 25 cc. d'acide acétique et la solution est additionnée de 3 g. 18 de benzaldéhyde. Le mélange est maintenu à l'ébullition à reflux pendant 48 heures. Après refroidissement, la combinaison benzylidénique est isolée comme précédemment et purifiée par cristallisation dans l'alcool benzylique.

Ce composé se présente sous la forme d'aiguilles incolores, s'altérant très rapidement à chaud, ce qui empêche de prendre son point de fusion.

Desséché dans le vide à 45-50°, il donne à l'analyse les résultats suivants :

I.	Prise d'essai	= 0 g.	1452	CO <sup>2</sup>	= 0 g.	4323	H <sup>2</sup> O	= 0 g.	1005
II.	»	= 0 g.	1704	CO <sup>2</sup>	= 0 g.	5082	H <sup>2</sup> O	= 0 g.	1217

Soit :

	I	II	Calculé pour C <sup>10</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup>
C o/o	81,19	81,34	80,85
H o/o	7,68	7,93	7,80

*Condensation de la résorcine et de la vanilline,  
en présence d'acide acétique.*

7 g. 60 de vanilline sont dissous dans 50 cc. d'acide acétique ; à la solution on ajoute 5 g. 50 de résorcine, et le mélange est maintenu à la température du bain-marie pendant 12 à 15 heures. Le produit de condensation se dépose en cristaux légèrement colorés en rose, qu'on essore et qu'on lave à l'alcool et à l'éther.

Leur insolubilité dans les solvants usuels est encore plus grande que celle des cristaux de combinaison benzylidénique. De l'alcool benzylique ils cristallisent en longues aiguilles, incolores, s'altérant à chaud en se colorant. La détermination du point de fusion est impossible en raison de cette altération.

Desséché dans le vide à 45°-50°, ce produit donne à l'analyse les résultats suivants :

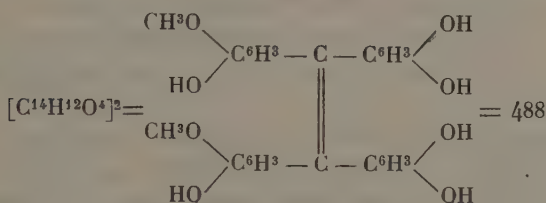
I.	Prise d'essai = 0 g.	1521	CO <sup>2</sup> = 0 g.	3853	H <sup>2</sup> O = 0 g.	0670
II.	» = 0 g.	1704	CO <sup>2</sup> = 0 g.	4385	H <sup>2</sup> O = 0 g.	0738

	I	II	Calculé pour C <sup>14</sup> H <sup>12</sup> O <sup>4</sup>
C o/o	69,09	70,18	68,85
H o/o	4,89	4,81	4,92

Comme dans le cas précédent, la condensation de la résorcine et de cet aldéhyde se fait dans des proportions équimoléculaires. La détermination du poids moléculaire n'a pu être effectuée, et celui-ci a été déduit de celui de son dérivé acétylé.



et, par suite, à la combinaison de la résorcine et de la vanilline, la formule :



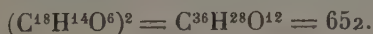
*Condensation de la résorcine et du pipéronal  
en liqueur acétique.*

Cette réaction de condensation a lieu comme dans le cas précédent, en remplaçant 7 g. 60 de vanilline par 7 g. 50 de pipéronal. La réaction est plus lente et demande 2 jours. On obtient finalement un composé cristallisant difficilement de sa solution acétique par refroidissement.

Aiguilles cristallines, se colorant rapidement en rose à la lumière, se résinifiant à chaud. Desséché dans le vide à 45°-50°, ce composé fournit à l'analyse les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1533	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3926	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0567
II.	» = 0 g. 1706	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4308	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0620
	I	II	Calculé pour C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O <sup>4</sup>
	—	—	—
C o/o	69,85	68,87	69,42
H o/o	4,11	4,02	4,15

*Dérivé acétylé de la pipéronylidène-résorcine*



Ce dérivé se prépare comme celui provenant de l'acétylation de la vanillydène-résorcine, et présente des caractères identiques.

Cristaux incolores, solubles à l'ébullition dans l'alcool, l'acide acétique, et surtout dans la nitrobenzine, fondant



au-dessus de  $37^{\circ}$ . L'analyse du produit sec donne les résultats suivants :

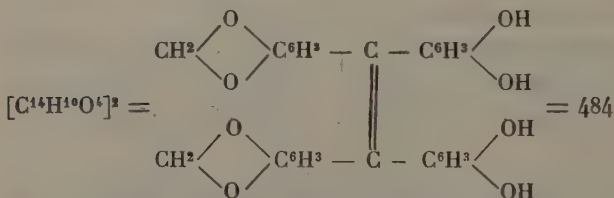
I. Prise d'essai	= 0 g. 1586	$\text{CO}^2$	= 0 g. 3850	$\text{H}^2\text{O}$	= 0 g. 0585
II.           "           "	= 0 g. 1717	$\text{CO}^2$	= 0 g. 4216	$\text{H}^2\text{O}$	= 0 g. 0675

	I	II	Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^6$
C o/o	66,46	66,96	66,26
H o/o	4,11	4,37	4,26

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans la nitrobenzine permet d'attribuer à ce composé la formule  $= [\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^6]^2 = 652$ .

Une dissolution de 0 g. 1341 dans 37 g. 437 de nitrobenzine donne un abaissement du point de congélation de  $0^{\circ}04$ , ce qui correspond à un poids moléculaire de 618.

Le produit de condensation de la résorcine et du pipéronal a donc la formule :



**Note sur l'emploi de la méthode cryoscopique pour déterminer le poids moléculaire de dérivés acétylés des combinaisons de la résorcine et de diverses aldéhydes aromatiques.**

*Pour déterminer le poids moléculaire de ces dérivés, nous avons utilisé leur solubilité dans la nitrobenzine, afin d'employer ce liquide comme solvant dans l'essai cryoscopique. Cette solubilité est faible (4 o/oo à  $5^{\circ}$ ), et, étant donné le poids moléculaire élevé de ces corps (564, par exemple), il ne fallait pas s'attendre à observer un abaissement du point de congélation supérieur à quelques centièmes de degrés. Nous avons opéré de la façon suivante pour avoir une exactitude satisfaisante :*

PURIFICATION DE LA NITROBENZINE. — Nous avons distillé dans le vide (30 mm.) la nitrobenzine commerciale et recueilli le cœur de distillat qui passe à 111°-112°.

DÉTERMINATION DU POINT DE CONGÉLATION DE LA NITROBENZINE. — En opérant avec un thermomètre permettant d'évaluer le 1/100 de degré, le point de congélation a varié au cours des divers essais de + 5°35 à + 5°41 la congélation de la glace ayant lieu à — 0°04. La plupart des auteurs indiquent pour cette constante : 3°; toutefois Tamman (Ann. Phys., t. LXVI, p. 491) a trouvé 5°17.

DÉTERMINATION DU POINT DE CONGÉLATION DE LA SOLUTION. — Ayant pesé un poids déterminé du solvant dans le tube du cryoscope, nous avons calculé la quantité du dérivé acétylé à ajouter pour obtenir une solution complète à la température de l'expérience, produisant un abaissement du point de congélation voisin d'un nombre exact de centièmes de degrés (0°04 à 0°05), et nous avons dissous dans la nitrobenzine un poids aussi voisin que possible du poids calculé.

De nombreuses déterminations ont été effectuées, et nous avons pris la moyenne des résultats obtenus.

## CHAPITRE VI

### Etude de la condensation de la résorcine et du xanthidrol

#### PARTIE THÉORIQUE

On sait que, dans le xanthidrol, l'oxhydryle alcoolique est extrêmement mobile et que, par suite, ce composé constitue un excellent réactif, se condensant avec facilité avec les corps possédant des atomes d'hydrogène aisément remplaçables. R. Fosse et ses élèves étudièrent les

réactions du xanthidrol  $\text{HOCH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O}$ , et du naphtopyra-

nol :  $\text{HOCH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}_2 \end{array} \text{O}$  , dans de nombreuses séries de la

chimie organique et obtinrent des résultats très intéressants. En collaboration avec Robyn, R. Fosse fit agir le bromure

de dinaphtopyryle :  $\text{BrCH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}_6 \end{array} \text{O}$  , sur la résorcine mono-

sodée <sup>(1)</sup>; il obtint un mélange de résorcines mono et di-substituées.

Nous avons voulu tenter la réaction de condensation de la résorcine et du xanthidrol, en présence de méthylate de sodium : l'action est vive et rapide, mais n'aboutit qu'à des produits résineux incristallisables. L'action de l'acide acétique, à la température du laboratoire, donne au contraire un produit cristallisé facile à étudier. Le mélange des deux solutions acétiques de résorcine et de xanthidrol, se colore en violet foncé, et au bout de quelques minutes, il apparaît dans le liquide des cristaux formant très rapidement un abondant précipité incolore. Celui-ci séparé au bout de 12 heures se dissout aisément dans l'alcool à 95° et l'on peut obtenir par cristallisation fractionnée la monoxanthylrésorcine relativement peu soluble dans l'alcool et la dixanthylrésorcine, très soluble dans ce solvant.

La monoxanthylrésorcine (point de fusion au bloc de Maquenne : 178°-179°) correspond à la formule,  $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^3$ , et donne un dérivé diacétylé :  $\text{C}^{23}\text{H}^{18}\text{O}^5$ .

La dixanthylrésorcine (point de fusion au bloc de Maquenne : 255°-257°) répond à la formule :  $\text{C}^{32}\text{H}^{22}\text{O}^4$ , et la composition de son dérivé diacétylé a été vérifiée par l'analyse élémentaire et la détermination de l'indice d'acétyle.

Dans le but d'établir la constitution de la monoxanthylrésorcine, nous avons fait agir le xanthidrol sur quelques

(1) *C. R.*, t. CLX, p. 1538.

dérivés de la résorcine de constitution connue, tels que la chloro-4-résorcine, la nitroso-4-résorcine, et les résorcines di-, tri- et tétra-éthylées. La réaction de condensation a été positive sauf dans le cas de la tétra-éthylrésorcine, ce qui nous permet de penser que la substitution se fait en (4) ou en (2) sans que nous puissions toutefois conclure entre ces deux positions.

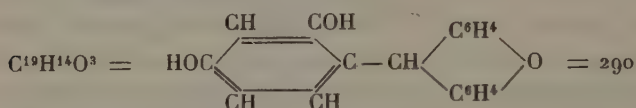
Nous avons dès lors tenté d'éliminer le chlore de la chloro-xanthylrésorcine afin de voir si la monoxanthylrésorcine ainsi produite possédait les constantes de la monoxanthylrésorcine précédemment décrite. Mais l'atome de chlore est très fortement lié dans la molécule et les réactifs hydrogénants qui permettent en général de le détacher, tels que l'amalgame de sodium, ou l'alcool et le sodium, agissent également sur la molécule de résorcine et donnent des dérivés de l'hydrorésorcine. Le produit final de la réaction, exempt de chlore, n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. L'action du magnésium n'a pas permis non plus d'obtenir de résultats satisfaisants.

Nous avons pu résoudre ce problème de constitution en utilisant les considérations suivantes : les essais précédents nous avaient permis d'obtenir en particulier le nitroso-4-xanthyl-2-résorcine par action de la nitroso-résorcine sur le xanthidrol. Or, la monoxanthylrésorcine est susceptible de donner un dérivé nitrosé, par action du nitrite d'amyle, en présence de méthylate de sodium. Le corps ainsi obtenu, tout en présentant la même composition centésimale que le composé précédent, ne possède pas les mêmes constantes physiques. On a ainsi deux isomères. Alors que la nitroso-4-xanthyl-2-résorcine fond à  $212^{\circ}$ , la xanthylrésorcine nitrosée fond à  $296^{\circ}$ - $297^{\circ}$ .

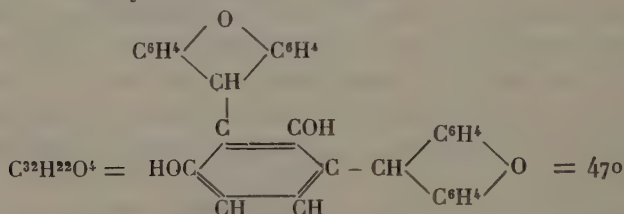
Dès lors, il est permis de généraliser à ce cas la règle qui préside à la substitution des dérivés phénoliques. Il y a fixation du reste xanthyle en para par rapport à l'un des oxhydyles, si cette position est libre, et en ortho, si elle est

occupée. En effet avec la tétra-éthylrésorcine qui est substituée en (2-4), le xanthidrol ne fournit pas de dérivés de substitution, ce qui indique bien que la substitution se fait en ortho ou en para par rapport à l'un des oxhydryles. Dans la nitroso-4-résorcine le reste xanthyle se fixe en (2), tandis que dans la xanthyl-4-résorcine, le reste nitroso se place en (2), la position (4) étant occupée.

Nous pouvons donc attribuer à la monoxanthylrésorcine la formule de constitution suivante :



et à la dixanthylrésorcine, la formule :

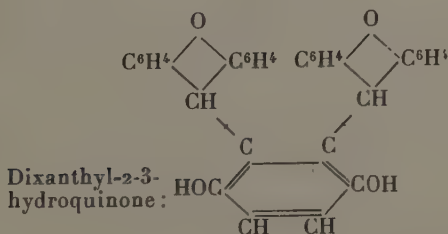
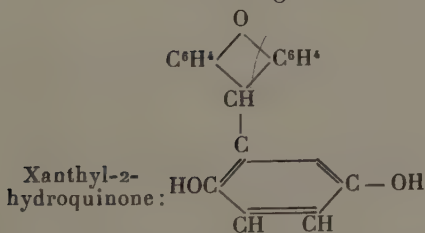
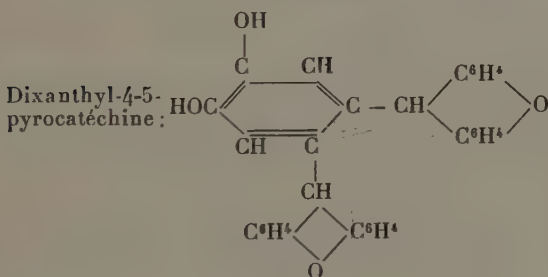
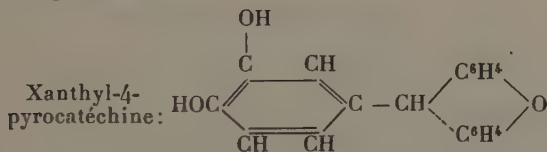


La dixanthylrésorcine se forme en effet facilement par condensation d'une molécule de monoxanthylrésorcine avec une molécule de xanthidrol en liqueur acétique. Elle ne donne en outre pas de dérivé nitrosé, les positions (2) et (4) étant occupées par deux restes xanthyle.

Nous avons étendu cette réaction de condensation du xanthidrol en liqueur acétique aux deux autres diphenols, la pyrocatéchine et l'hydroquinone. Dans ces deux cas la réaction est plus lente, mais il est possible de séparer, au bout de quelques jours, un produit cristallisé. Par cristallisation fractionnée dans le benzène nous avons obtenu les dérivés mono- et di-xanthylés de ces deux diphenols.

Si les dérivés monochlorés de la pyrocatéchine et de l'hydroquinone donnent encore des produits de substitution avec le xanthidrol, la réaction est négative dans le cas des

dérivés dihalogénés. La pyrocatechine étant chlorée en (4) et l'hydroquinone en (2), les dérivés dihalogénés que nous avons utilisés étant la dichloro-4-5-pyrocatechine <sup>(1)</sup> et la di-chloro-2-3-hydroquinone <sup>(2)</sup>, nous pouvons attribuer les formules suivantes aux xanthylpyrocatechines et aux xanthylhydroquinones :



<sup>(1)</sup> PERATONER. *Gaz. Chim. Ital.*, t. XXVIII (1), p. 222.

<sup>(2)</sup> PERATONER. *Gaz. Chim. Ital.*, t. XXIV (2), p. 375.

Dans le cas de la pyrocatéchine la première substitution a lieu en para- par rapport à l'un des oxhydrides, la deuxième ayant lieu aussi en para- par rapport au second.

Dans le cas de l'hydroquinone, les deux substitutions se font en ortho et en méta- par rapport à l'un des oxhydrides.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### *Condensation de la résorcine avec le xanthidrol*

1° *En présence de méthylate de sodium.* — La condensation du xanthidrol et de la résorcine, en présence de méthylate de sodium, conduit à un produit résineux, difficile à laver et incristallisable.

2° *En présence d'acide acétique.* — 11 g. de résorcine sont dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable, et additionnés de 19 g. 80 de xanthidrol. La solution se colore en violet foncé, et au bout de quelques minutes, il apparaît des cristaux dans le liquide. Le mélange est abandonné 12 heures à la température du laboratoire, et le précipité abondant qui s'est déposé à l'état cristallin est séparé. La liqueur acétique est concentrée par distillation, et par refroidissement, il se sépare une nouvelle quantité de cristaux que l'on ajoute aux précédents.

Après essorage et lavage à l'acide acétique, le précipité est traité par l'alcool à l'ébullition, et par cristallisations fractionnées dans ce solvant, on sépare un produit plus soluble dont le point de fusion est : 255°-257°, d'un autre moins soluble dont le point de fusion est de 178°-179°, qui existe en plus faible proportion.

Ces produits desséchés dans le vide sur du chlorure de calcium fondu, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

##### *Produit 1 (point de fusion : 255°-257°).*

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1505	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4495	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0616
II.	»	= 0 g. 1720	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 5162	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0690



Soit :

	I	II	Calculé pour $C^{32}H^{22}O^4$
C o/o	81,46	81,86	81,70
H o/o	4,55	4,46	4,68

Ce produit est constitué par de la dixanthylrésorcine.

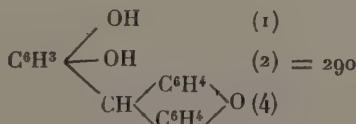
*Produit 2 (point de fusion : 178°-179°).*

I. Prise d'essai = 0 g. 1425	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4121	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0610
II.        »        = 0 g. 1449	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4172	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0607

	I	II	Calculé pour $C^{19}H^{14}O^3$
C o/o	78,88	78,52	78,62
H o/o	4,75	4,65	4,83

Ce produit est constitué par de la monoxanthylrésorcine.

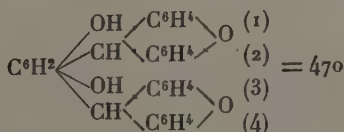
*Caractères de la monoxanthyl-4 résorcine :*



cristaux formés d'aiguilles incolores, insolubles dans la potasse aqueuse, solubles dans la potasse alcoolique, propriété caractéristique, déjà signalée par R. Fosse <sup>(1)</sup>, des divers xanthylphénols, étudiés par cet auteur. Solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, et la plupart des solvants organiques.

La monoxanthylrésorcine fond à 178°-179°, et donne par l'action de l'anhydride acétique un dérivé diacétylé.

*Caractères de la dixanthyl-2-4-résorcine :*

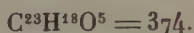


(1) *Loc. cit.*

Aiguilles incolores, insolubles dans la potasse aqueuse et solubles dans la potasse alcoolique; très-soluble dans l'alcool à 95°, solubles dans l'acide acétique, et les solvants organiques usuels.

La dixanthylrésorcine fond à 255°-257° et donne par l'action de l'anhydride acétique un dérivé diacétylé.

*Dérivé diacétylé de la monoxanthylrésorcine*



5 g. de monoxanthylrésorcine, additionnés de 5 g. d'acétate de sodium fondu, sont traités pendant 4 heures par 25 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Par refroidissement, le produit se prend en masse; on lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, et l'on fait cristalliser dans l'alcool ou l'acide acétique.

Cristaux incolores, solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique. Cristallisé dans ce dernier solvant, il présente un point de fusion de 242°-243°.

Le produit desséché donne à l'analyse les résultats suivants :

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1903	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 5202	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0721
II.	»	= 0 g. 1651	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4486	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0670

Soit :

	I	II	Calculé pour C <sup>23</sup> H <sup>18</sup> O <sup>5</sup>
C o/o	74,55	74,11	73,79
H o/o	4,21	4,51	4,81

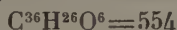
La composition du dérivé diacétylé est confirmée par la détermination de l'indice d'acétyle, c'est-à-dire, de la quantité de potasse nécessaire pour saponifier 1 g. de composé acétylé.

Un poids de corps voisin de 0 g. 50 est traité à reflux, pendant 3 heures par 10 cm<sup>3</sup> de potasse normale et 10 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°. La potasse non combinée est titrée après dilution dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau en utilisant pour déterminer le

terme de la réaction, la touche au papier de tournesol sensible.

	KOH libre (solution N)	KOH combinée (solution N)
Prise d'essai = 0 g. 525	7 g. 35	2 g. 65
» = 0 g. 512	7 g. 4	2 g. 6
Quantité de KOH nécessaire pour saponifier 1 g. de dérivé acétylé.		I = 0 g. 282
		II = 0 g. 284
		(chiffre théorique = 0 g. 296)

*Dérivé diacétylé de la dixanthylrésorcine.*



5 g. de dixanthylrésorcine, additionnés de 5 g. d'acétate de sodium fondu, sont traités pendant 4 heures par 25 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Par refroidissement le produit se prend en masse et sa purification est effectuée comme dans le cas précédent.

Ce dérivé acétylé se présente en cristaux incolores, se dissolvant à chaud dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique, d'où il cristallise par refroidissement. Son point de fusion est de 262<sup>0</sup>-263<sup>0</sup>.

Le produit desséché soumis à l'analyse fournit les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0 g. 1902	CO <sup>2</sup> = 0 g. 5476	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0790
II. » = 0 g. 1523	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4370	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0620

Soit :

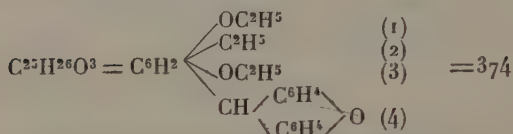
			Calculé pour C <sup>36</sup> H <sup>26</sup> O <sup>6</sup>
C o/o	78.52	78.25	77.90
H o/o	4.61	4.52	4.70

*Détermination de l'indice d'acétyle.*

	KOH libre (solution N)	KOH combinée (solution N)
I. Prise d'essai = 0 g. 521	8 g. 1	1 g. 9
II. » = 0 g. 501	8 g. 1	1 g. 9

Quantité de KOH nécessaire pour saponifier  
 1 g. de dérivé acétylé.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} = 0 \text{ g. } 208 \\ \text{II} = 0 \text{ g. } 211 \end{array} \right.$   
 (chiffre théorique = 0 g. 202),

*Xanthyl-4-triéthyl-1-2-3-résorcine.*



Ce composé est obtenu dans les mêmes conditions que la xanthylrésorcine, au moyen de 12 g. 50 de triéthylrésorcine, 6 g. 60 de xanthidrol, en solution dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. Après 24 heures, le produit cristallisé est séparé et la solution acétique est concentrée par distillation. La liqueur refroidie laisse déposer une nouvelle quantité de cristaux, que l'on soumet, en même temps que les précédents, à une cristallisation dans l'acide acétique.

On obtient ainsi des cristaux incolores, insolubles dans les solutions de potasse aqueuse, et solubles dans la plupart des solvants organiques (alcool, éther, benzène). Son point de fusion instantané au bloc de Maquenue est de 201°-202°.

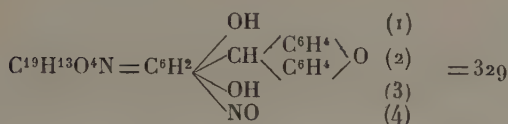
Après dessiccation, il donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0 g. 1620      CO<sup>2</sup> = 0 g. 4774      H<sup>2</sup>O = 0 g. 1005  
 II.        »        = 0 g. 1751      CO<sup>2</sup> = 0 g. 5130      H<sup>2</sup>O = 0 g. 1070

Soit :

	I	II	Calculé pour C <sup>25</sup> H <sup>26</sup> O <sup>3</sup>
C o/o	80,36	79,94	80,22
H o/o	6,88	6,78	6,95

L'essai de condensation du xanthidrol et de la tétraéthyl-résorcine, en présence d'acide acétique, a donné un résultat négatif.

*Nitroso-4-xanthyl-2-résorcine.*

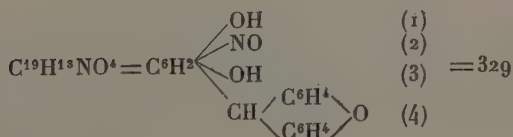
2 g. 78 de nitroso-4-résorcine, dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, sont additionnés de 3 g. 96 de xanthidrol. La réaction de condensation est moins rapide que dans les essais précédents. Après 48 heures, les cristaux rouge brunâtre qui se sont déposés, sont séparés, et la solution acétique est concentrée par distillation. Le dépôt formé par refroidissement est avec le précédent soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Cristaux rouge foncé, brillants, de point de fusion : 212°, solubles dans les solutions alcooliques de potasse ; solubles dans le benzène et l'alcool et l'acide acétique à l'ébullition.

A l'analyse ils donnent les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1635	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4176	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0514
II.	» = 0 g. 1940	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4970	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0610
III.	» = 0 g. 1230	N <sub>0,780</sub> = 4 cm <sup>3</sup> , 2	
IV.	» = 0 g. 1121	N <sub>0,780</sub> = 3 cm <sup>3</sup> , 8	

	I	II	III	IV	Calculé pour C <sup>19</sup> H <sup>13</sup> NO <sup>4</sup>
C o/o	69,66	69,86			69,53
H o/o	3,49	3,48			3,94
N o/o			4,27	4,24	4,27

*Nitroso-2-xanthyl-4-résorcine.*

A une solution de méthylate de sodium préparée au moyen de 0 g. 46 de sodium et 4 g. 60 d'alcool méthylique absolu, placée dans un ballon bien sec, on ajoute 6 g. 48 de

xanthyl-4-résorcine, puis dans le mélange maintenu à l'abri de l'air et convenablement refroidi, à la température de la glace fondante, on introduit petit à petit 2 g. 34 de nitrite d'amyle récemment distillé. On laisse le mélange dans la glace pendant 7 à 8 heures. Le produit se prend en masse rougeâtre que l'on essore et qu'on lave à l'éther. Dissous dans l'eau, le sel alcalin du dérivé nitrosé obtenu est décomposé par acidification de la solution par l'acide sulfurique dilué et froid. Le précipité jaune verdâtre, desséché, est dissous dans un mélange à parties égales d'alcool et d'acétone. On distille jusqu'à ce que le liquide se trouble. Par refroidissement, le dérivé nitrosé de la xanthylrésorcine se sépare en cristaux jaune d'or, apparaissant au microscope en lamelles hexagonales, de point de fusion : 295°-296°. Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool, la benzine, le toluène, le chloroforme, mais très solubles dans l'acétone.

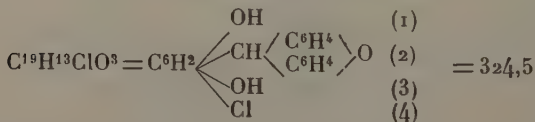
Le produit desséché donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1901	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4880	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0601
II. »	= 0 g. 1833	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4675	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0591
III. »	= 0 g. 1531			N <sub>0,760</sub>	= 5 cm <sup>3</sup> , 3
IV. »	= 0 g. 1602			N <sub>0,760</sub>	= 5 cm <sup>3</sup> , 3

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C <sup>19</sup> H <sup>13</sup> NO <sup>4</sup>
C o/o	70,01	69,56	—	—	69,53
H o/o	3,51	3,58	—	—	3,94
N o/o	—	—	4,32	4,14	4,27

*Chloro-4-xanthyl-2-résorcine*



4 g. 34 de chloro-résorcine sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, et à la solution on ajoute 5 g. 94 de xanthhydrol. La liqueur se colore en rouge violacé et les premiers

cristaux apparaissent au bout de 1 h. 1/2 à 2 heures. Après 24 heures, les cristaux sont séparés et la liqueur acétique est concentrée par distillation. Les cristaux déposés pendant le refroidissement sont en même temps que ceux qui se sont déposés spontanément, recristallisés dans le benzène.

Cristaux incolores, de point de fusion :  $215^{\circ}$ , solubles à chaud dans l'acide acétique, plus solubles dans le benzène, et l'alcool à  $95^{\circ}$ .

Desséchée, la chloro-xanthyl-résorcine fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1821	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4690	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 064
II. „	= 0 g. 1874	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4840	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 070
III. „	= 0 g. 2132		AgCl	= 0 g. 0898	
IV. „	= 0 g. 2047		AgCl	= 0 g. 0872	
	I	II	III	IV	Calculé pour C <sup>19</sup> H <sup>13</sup> ClO <sup>3</sup>
C o/o	70,32	70,44			70,26
H o/o	3,90	4,14			4,01
Cl o/o			10,41	10,53	10,94

Par action du chlorure de sulfuryle sur la monoxanthyl-résorcine en solution étherée, il n'y a pas fixation de chlore sur celle-ci et, à la fin de la réaction, le produit cristallisé isolé répond aux caractères de la mono-xanthyl-résorcine, et ne possède pas de chlore dans sa molécule.

#### CONDENSATION DE L'HYDROQUINONE ET DU XANTHYDROL EN LIQUEUR ACÉTIQUE

11 g. d'hydroquinone sont dissous dans 75 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à la température du bain-marie, et la solution est additionnée de 19 g. 80 de xanthydrol. La liqueur prend une teinte jaune verdâtre, et elle est abandonnée pendant 1 à 2 jours à la température du laboratoire. Dès les premières heures de la réaction on voit apparaître des cristaux légèrement jaune verdâtre et le dépôt devient de plus en plus nota-



ble. Il est séparé et le filtrat acétique est concentré au 1/3 de son volume par distillation ; par refroidissement, une nouvelle quantité de cristaux se sépare. Après essorage et lavage à l'acide acétique, l'ensemble des cristaux est soumis à la cristallisation fractionnée dans le benzène. On sépare ainsi à côté d'une quantité notable d'un composé cristallisé fondant à 215°-216° une quantité plus faible de cristaux fondant à 231°-232°.

Après dessiccation dans le vide sur du chlorure de calcium fondu, ils ont été soumis à l'analyse.

*Produit 1 (point de fusion : 215°-216°).*

I. Prise d'essai	= 0 g. 1506	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4338	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0640
II. »	= 0 g. 1621	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4675	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0684

	I	II	Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>14</sup> O <sup>3</sup>
C o/o	78,55	78,70	78,62
H o/o	4,72	4,68	4,83

Ce produit présente la composition du dérivé mono-xanthylé de l'hydroquinone.

*Produit 2 (point de fusion : 231°-232°)*

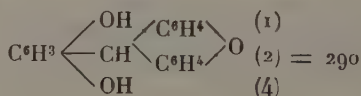
I. Prise d'essai	= 0 g. 1718	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 5130	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0701
II. »	= 0 g. 1350	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4051	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0648

Soit :

	I	II	Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>22</sup> O <sup>4</sup>
C o/o	81,43	81,84	81,70
H o/o	4,54	5,33	4,68

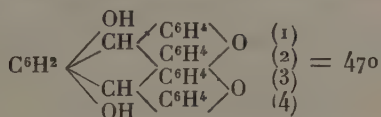
Ce produit présente la composition d'un dérivé dixanthylé de l'hydroquinone.

*Caractères de la monoxanthyl-2-hydroquinone :*



Cristaux légèrement jaune verdâtres ne devenant pas complètement incolores même après plusieurs cristallisations, et l'action du noir animal. Solubles à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, très solubles dans l'éther, insolubles dans les solutions de potasse aqueuse, etc., solubles dans la potasse alcoolique. Le point de fusion est de 215°-216°.

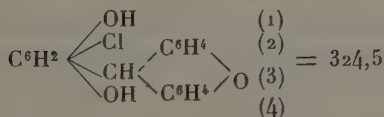
*Caractères de la dixanthyl-2-3-hydroquinone :*



Cristaux incolores possédant des caractères de solubilité assez semblables à ceux du dérivé mono-substitué. Cependant sa solubilité dans le benzène et dans l'alcool est plus considérable, ce qui permet la séparation par cristallisation fractionnée dans ces solvants. Le point de fusion du dérivé dixanthylé est : 231°-232°.

CONDENSATION DE LA CHLORO-2-HYDROQUINONE ET DU XANTHYDROL  
EN LIQUEUR ACÉTIQUE

*Chloro-2-xanthyl-3-hydroquinone*



4 g. 34 de chloro-2-hydroquinone, préparée par la méthode de Lévy et Schultz <sup>(1)</sup>, sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et la solution est additionnée de 5 g. 99 de xanthydrol. La liqueur se colore en jaune foncé, et au bout d'une heure on voit apparaître des cristaux. Au bout de

<sup>(1)</sup> Lieb. Ann., t. CCX, p. 138.

24 heures, le précipité est séparé et la solution, concentrée par distillation, laisse déposer une nouvelle quantité de cristaux, qui sont soumis, avec les premiers, à une cristallisation dans le benzène.

Cristaux incolores solubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique et l'éther. Le point de fusion instantané est de  $236^{\circ}$ - $237^{\circ}$ .

Desséchés, ils donnent à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1604	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 4132	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0549
II. »	= 0 g. 1932	CO <sup>2</sup>	= 0 g. 5012	H <sup>2</sup> O	= 0 g. 0715
III. »	= 0 g. 2426			AgCl	= 0 g. 1095

Soit :

	I	II	III	Calculé pour C <sup>19</sup> H <sup>13</sup> ClO <sup>3</sup>
	—	—	—	—
C o/o	70,33	70,75		70,26
H o/o	3,82	4,12		4,01
Cl o/o			11,14	10,94

#### CONDENSATION DE LA PYROCATÉCHINE ET DU XANTHYDROL, EN LIQUEUR ACÉTIQUE

11 g. de pyrocatechine sont dissous dans 75 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à la température du bain-marie. A la solution, on ajoute 19 g. 80 de xanthydrol. La liqueur devient rouge foncé et elle est abandonnée à la température du laboratoire pendant 1 à 2 jours. Les premiers cristaux n'apparaissent dans le mélange qu'au bout de 2 à 3 heures. Le produit de la réaction, séparé comme dans le cas de l'hydroquinone, est soumis à la cristallisation fractionnée en utilisant le benzène comme solvant.

On sépare ainsi, à côté d'une proportion notable d'un produit fondant à  $205^{\circ}$ - $206^{\circ}$ , une faible quantité de cristaux fondant à  $236^{\circ}$ - $237^{\circ}$ .

Les produits desséchés présentent la composition suivante :

*Produit 1 (point de fusion : 205°-206°)*

I	Prise d'essai = 0 g. 1293	CO <sup>2</sup> = 0 g. 3740	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0546
II.	» = 0 g. 1425	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4110	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0612

Soit :

	I	II	Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>14</sup> O <sup>3</sup>
C o/o	78,88	78,68	78,62
H o/o	4,68	4,77	4,83

Ces chiffres correspondent à ceux d'un dérivé monoxanthylé de la pyrocatéchine.

*Produit 2 (point de fusion : 236°-237°)*

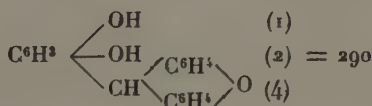
I.	Prise d'essai = 0 g. 1428	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4282	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0585
II.	» = 0 g. 1505	CO <sup>2</sup> = 0 g. 4491	H <sup>2</sup> O = 0 g. 0630

Soit :

	I	II	Calculé pour C <sup>32</sup> H <sup>22</sup> O <sup>4</sup>
C o/o	81,79	81,39	81,70
H o/o	4,55	4,64	4,68

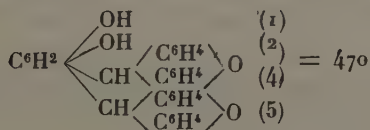
Ce produit présente la composition d'un dérivé dixanthylé de la pyrocatéchine.

*Caractères de la monoxanthyl-4-pyrocatéchine*



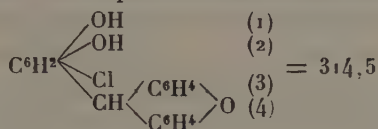
Cristaux légèrement jaunâtres, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, à l'ébullition. Ces cristaux sont insolubles dans les solutions aqueuses de potasse, mais solubles dans les solutions alcalines alcooliques. Le point de fusion de ce dérivé monoxanthylé est de 205°-206°.

*Caractères de la dixanthyl-4-5-pyrocatéchine*





Le produit de condensation de la chloro-4-pyrocatechine et du xanthydrol correspond donc à la formule :



La 4-5-dichloropyrocatechine préparée suivant les indications de Peratoner <sup>(1)</sup> ne se combine pas, en liqueur acétique, avec le xanthydrol.

### CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons indiqué de nouveaux modes de préparation pour un certain nombre de composés déjà obtenus par divers auteurs, tels que les éthyldrésorcines, les nitrosorésorcines, l'acide  $\beta$ -résorcylique et la combinaison benzylidénique de la résorcine. Nous avons, en outre, préparé et étudié plusieurs corps nouveaux, qui nous étaient nécessaires pour vérifier l'existence des formes tautomères de la résorcine, et pour déterminer la place des substitutions dans les dérivés de ce composé.

Le calcul de la réfraction moléculaire de la tétra-éthylrésorcine a permis de confirmer la formule attribuée à ce corps, et l'étude des dérivés di- et tri-éthylés de la chloro-4-résorcine nous a fourni une nouvelle preuve de la tautomérie de la résorcine.

L'action du méthylate de sodium, comme agent de condensation a été utilisée pour la préparation de la mono- et de la dinitrosorésorcine. Grâce à ce réactif, nous avons aussi préparé la résorcine sodée sur laquelle nous avons fixé l'anhydride carbonique, afin d'obtenir l'acide  $\beta$  résorcylique.

Les condensations effectuées en présence d'acide acétique conduisent facilement à la préparation des combinaisons de la résorcine et de quelques aldéhydes de la série aromatique (benzaldéhyde, vanilline, pipéronal). Les dérivés mono- et

(1) *Loc. cit.*

di-xanthylysés des trois diphénols ont été obtenus en utilisant ce même agent de condensation.

La formule de la combinaison benzylidénique de la résorcine n'était pas établie sur des bases expérimentales très sûres, en raison des nombreuses difficultés à surmonter pour obtenir un corps bien cristallisé et anhydre, dont il fût possible d'effectuer l'analyse et de déterminer le poids moléculaire; nous avons pu résoudre ces différentes questions et démontrer que le composé préparé dans les conditions que nous avons indiquées est un dimère de la combinaison équimoléculaire de la résorcine et de la benzaldéhyde.

Afin de fixer la place des substitutions dans le noyau de la résorcine, nous avons étudié un certain nombre de dérivés de l'acide résorcylique, de la benzylidène-résorcine et de la xanthyl-résorcine.

Nous avons établi que, dans les cas indiqués, l'atome d'hydrogène le plus aisément remplaçable est celui qui occupe la position (4), c'est-à-dire qui est en para- par rapport à l'un des oxhydrides, les dérivés di-substitués étant en (2-4). C'est, en somme, la loi générale de substitution dans le noyau phénolique.

Des résultats que nous avons obtenus nous pouvons conclure que, si dans quelques réactions, la résorcine se conduit comme un dérivé cétonique, dans la plupart des cas, elle agit sous sa forme phénolique. Si dans les condensations effectuées en présence de méthylate de sodium, par exemple, la résorcine réagissait sous sa forme cétonique, il semble que l'atome d'hydrogène le plus facilement remplaçable devrait appartenir au groupe (  $-\text{CH}^2-$  ), placé entre les deux carbonyles; or, sauf dans le cas des éthyrrésorcines, c'est en (4) que se place la première substitution.

*(Laboratoire de Toxicologie  
de la Faculté de Pharmacie de Paris).*

---

*Le Gérant : F. AMIRAULT.*

---



# DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS PAR VOIE HUMIDE

## PREMIÈRE PARTIE OLÉFINES ET CYCLÈNES

Par M. J.-B. SENDERENS

---

(8-5-22)

---

### INTRODUCTION

Dans un mémoire précédent <sup>(1)</sup> j'ai décrit les résultats obtenus dans mes recherches sur la déshydratation catalytique des alcools par *voie sèche*. Le procédé opératoire consistait à faire passer les vapeurs alcooliques sur les catalyseurs étalés dans un tube horizontal chauffé à des températures plus ou moins élevées, mais toujours très supérieures à celles de la volatilisation des alcools employés.

Dans la méthode par *voie humide*, le catalyseur est introduit dans l'alcool, et la température à laquelle se fait la déshydratation ne dépasse jamais celle de l'ébullition du mélange et parfois même ne l'atteint pas. L'appareil est par conséquent des plus simples : un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant qui communique par un tube courbé à angle aigu avec un flacon refroidi où se condensent les pro-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXV, avril 1912.

duits volatils, à la suite duquel on pourra recueillir les gaz et les analyser. La température de la réaction est indiquée par un thermomètre dont le réservoir plonge dans le liquide du ballon.

La déshydratation a porté soit sur les alcools *employés seuls* pour donner naissance à des carbures incomplets, soit sur les *alcools mêlés aux acides organiques* d'où sont résultés des éthers-sels. A ces deux sortes de déshydratation correspondront les deux parties de ce travail dont la seconde a été faite en collaboration avec M. Aboulenc.

La première partie de cette étude sera donc réservée à la déshydratation catalytique par voie humide des alcools employés seuls, et les résultats que j'ai obtenus seront exposés dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — Déshydratation de l'alcool éthylique. — Emploi de divers catalyseurs. — Ethylène et oxyde d'éthyle.

Chapitre II. — Déshydratation des homologues de l'alcool éthylique. — Carbures éthyléniques.

Chapitre III. — Du rôle de l'acide sulfurique dans la déshydratation des alcools. — Déshydratation par l'acide phosphorique.

Chapitre IV. — Déshydratation de la glycérine. — Acroléine.

Chapitre V. — Déshydratation des cyclanols. — Préparation des cyclènes.

Conclusion de la première partie.

## CHAPITRE PREMIER

DÉSHYDRATATION DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE <sup>(1)</sup>  
EMPLOI DE DIVERS CATALYSEURS

## § I. ÉTHYLÈNE

Lorsqu'on prépare l'éthylène au moyen de l'alcool éthylique et de l'acide sulfurique, on conseille, depuis Woehler, d'ajouter un peu de sable, afin d'éviter le boursofflement qui se produit durant l'opération. J'ai constaté que la présence du sable avait un autre avantage, celui de favoriser la réaction et d'abaisser la température à laquelle elle se produit.

Un mélange d'alcool à 95° (1 vol.) et d'acide sulfurique (2 vol.) <sup>(2)</sup> chauffé seul ou additionné de sable (12 g. pour 100 cm<sup>3</sup> du mélange) a donné par minute, à diverses températures, les dégagements d'éthylène suivants :

	Températures				
	138°	145°	148°	152°	157°
	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
Mélange seul. .	0	?	6	8	12
Avec sable de Bordeaux . . .	7,5	18	25,5	30	50
Avec sable de Fontainebleau.	8	18,5	25	32	51

Ainsi, avec le mélange additionné de sable, la réaction débute 10° environ plus bas qu'avec le mélange seul, et lorsque le dégagement d'éthylène commence à devenir rapide, sa vitesse avec le sable est 4 fois plus grande.

On pourrait être tenté d'attribuer cette influence du sable à ce qu'il répartit la chaleur dans la masse, mais les expériences suivantes s'opposent à cette interprétation. Si, en effet, au

(<sup>1</sup>) J.-B. SENDERENS, *C. R.*, t. CLI, p. 393. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. IX, p. 370.

(<sup>2</sup>) C'est le mélange habituellement employé dans la préparation de l'éthylène.

lieu de sable, on emploie du sulfate d'alumine anhydre (5 g. pour 100 cm<sup>3</sup> du mélange), on obtient de bien meilleurs résultats. On a, dans ce cas, en éthylène dégagée par minute :

	Températures				
	138°	145°	148°	152°	157°
	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
Mélange seul. . .	0	?	6	8	12
Avec sable de Bordeaux . . .	7,5	18	25,5	30	50
Avec sulfate d'alumine (1) . .	32	45	60	88	160

Le sulfate d'alumine anhydre agit évidemment ici comme catalyseur, et il paraît difficile de ne pas attribuer au sable, quoique à un degré moindre, un rôle semblable (2).

Tandis qu'avec le sable il se produit encore une mousse assez abondante lorsque le débit gazeux est un peu fort, on constate qu'avec le sulfate d'alumine, pour le même débit qui s'obtient à une température plus basse, la mousse ne se forme qu'à la fin de l'opération. La substitution du sulfate d'alumine anhydre au sable se recommanderait donc à tous les points de vue.

## § II. OXYDE D'ÉTHYLE

Les choses se passeront ainsi qu'il vient d'être dit, si l'acide sulfurique, comme dans le cas précédent, est employé en assez grand excès, ce qui permet d'élever la température qui doit être maintenue, comme on sait, au voisinage de 160° lorsque l'éthylène se prépare par le mélange d'acide sulfurique seul et d'alcool.

(1) J'ai employé du sulfate d'alumine anhydre provenant soit de la déshydratation de ce sel, soit de la calcination modérée de l'alun ammoniacal; ce dernier m'a paru préférable.

(2) L'alumine et l'aluminate de soude se placent entre le sable et le sulfate d'alumine anhydre. Le sulfate hydraté est beaucoup moins actif; le sulfate de potassium ne l'est pas du tout.

Si l'on veut préparer l'oxyde d'éthyle, il ne faut pas dépasser  $140^{\circ}$  et, dans ce cas, la dose d'acide sulfurique généralement adoptée correspond aux  $3/4$  environ du volume de l'alcool.

L'influence du sulfate d'alumine anhydre se manifeste par la température plus basse où se produit la réaction.

En opérant d'abord avec le mélange seul d'alcool (4 vol.) et d'acide sulfurique (3 vol.), j'ai observé que l'éthérification commençait à  $120^{\circ}$ , mais elle était extrêmement faible, et même à  $130^{\circ}$ , elle ne se maintenait pas. La distillation de l'éther ne devient régulière qu'au voisinage de  $140^{\circ}$ , et elle est accompagnée d'un dégagement d'éthylène assez abondant.

En présence du sulfate d'alumine et avec le même mélange d'alcool et d'acide sulfurique, l'éther commence à se produire vers  $110^{\circ}$ . Sa distillation est régulière à  $120^{\circ}$ , rapide à  $130^{\circ}$  et ce n'est que vers  $140^{\circ}$  que l'on observe un dégagement gazeux.

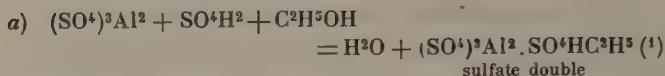
L'addition du sulfate d'alumine anhydre paraît donc avantageuse pour la fabrication de l'oxyde d'éthyle. Dans mes expériences, j'employais 5 g. de ce sel pour 100 cm<sup>3</sup> du mélange ci-dessus mentionné d'alcool et d'acide sulfurique (1).

Ces faits s'expliquent en admettant que le pouvoir catalyseur du sulfate d'alumine renforce celui de l'acide sulfurique. Il se formerait un sulfate double d'alumine et d'éthyle qui réagirait sur l'alcool, suivant un mécanisme semblable à celui de Williamson.

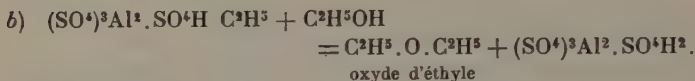
---

(1) Voir *C. R.*, t. CLI, p. 393. Après la publication de cette note, je fus informé qu'au laboratoire du Ministère de la guerre on avait répété avec succès mes expériences, mais que le sulfate de plomb donnait de meilleurs résultats. Ce dernier sel favorise en effet l'éthérification, et son action, si elle n'est pas supérieure à celle du sulfate d'alumine, ainsi qu'il m'a semblé, confirme d'une façon très heureuse l'influence catalytique que j'ai signalée.

On aurait donc d'abord :



Puis vers 120-130° :



Tandis qu'à 150-160° on aurait de l'éthylène :



J'avais espéré que l'addition du sulfate d'alumine aux mélanges des autres alcools avec l'acide sulfurique pourrait me permettre de préparer les oxydes alcooliques correspondants. Il n'en est pas ainsi ; la formation d'oxyde alcoolique a été très faible avec le propanol et nulle avec l'alcool isobutylique. Le liquide recueilli était, en majeure partie ou en totalité, constitué par de l'eau et des carbures condensés, en même temps qu'il se produisait abondamment un dégagement gazeux de carbure éthylénique. C'est donc la réaction (c) qui prédomine, en se compliquant de condensations qui lui enlèvent sa simplicité. Elle n'en constitue pas moins, comme on va le voir, une méthode avantageuse de préparation de certains carbures éthyléniques.

## CHAPITRE II

### DÉSHYDRATATION DES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

#### § I. DÉSHYDRATATION DU PROPANOL ; PROPYLÈNE

Jusqu'à ces dernières années la préparation du propylène offrait des difficultés. Parmi les nombreuses méthodes propo-

---

(1) On pourrait admettre qu'au lieu de ce sulfate double acide il se formerait le sulfate neutre  $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2\text{SO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$  qui céderait  $\text{C}^2\text{H}^5$  en se transformant en sulfate double acide, comme il sera dit plus loin à propos du mécanisme de l'action catalytique de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

sées, on adoptait, de préférence, soit la réduction de l'iodure d'allyle par le mercure et HCl (Berthelot et de Luca), soit la déshydratation de l'alcool isopropylique par l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc (Friedel et Silva). Ce dernier mode de préparation partait d'un alcool difficile à obtenir avant sa production par la réduction catalytique de la propanone, et de plus, il donnait lieu à des quantités notables d'oxyde de propyle et d'hydrocarbures supérieurs polypropyléniques.

Le propylène n'est devenu d'une préparation facile que par la déshydratation catalytique par voie sèche des alcools propylique et isopropylique. Le rendement est sensiblement théorique (1).

On approche de ce rendement, et de la façon la plus simple en déshydratant le propanol par l'acide sulfurique en présence du sulfate d'alumine dont l'intervention est rendue manifeste par les expériences suivantes :

Introduisons dans un ballon de 1/2 litre un mélange de 100 cm<sup>3</sup> d'alcool propylique et de 75 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique.

Ce mélange ne donne lieu à une réaction que vers 140-145°, mais c'est alors une réaction très violente qui se traduit par un dégagement tumultueux de gaz et une distillation abondante de liquide. La température s'élève peu à peu à 155° et l'on constate que la production de liquide augmente, tandis que le gaz diminue. Le liquide contient de l'hexylène avec une petite quantité d'oxyde de propyle. Le gaz renfermait :

A 140-145° . . . . .	87,75 o/o
A 155° . . . . .	82,3 »

de propylène absorbable par SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Si au mélange précédent de propanol et d'acide sulfurique on ajoute 10 g. de sulfate d'alumine anhydre, le gaz se dégage dès la température de 100° et sa vitesse à 110° est

---

(1) J.-B. SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXV, p. 494.



de 80 cm<sup>3</sup> à la minute. Il coule peu de liquide. A 130° le dégagement gazeux devient tumultueux. Ce gaz renfermait :

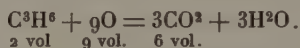
A 120° . . . . .	93,5 0/0
A 110° . . . . .	95,8 »

de gaz absorbable par SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Dans ce dernier cas, la synthèse eudiométrique indique que l'on a du propylène sensiblement pur. On a en effet :

	cm <sup>3</sup>
Gaz initial . . . . .	1,5
Après oxygène . . . . .	26
Après étincelle . . . . .	22,3
Après KOH. . . . .	18

La contraction est 26,0 — 22,3 = 3 cm<sup>3</sup> 7  
et le volume de CO<sup>2</sup> 22 3 — 18 = 4 cm<sup>3</sup> 3.  
ce qui correspond à l'équation :



La préparation du propylène par ce procédé est donc des plus satisfaisantes, bien que moins pratique que celle qui sera donnée plus loin à propos de l'alcool isopropylique.

## § 2. — DÉSHYDRATATION DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE.

### ISOBUTYLÈNE (1).

Le mélange employé était formé de 100 cm<sup>3</sup> d'alcool isobutylique et de 45 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique. On ne peut guère dépasser cette dose d'acide sous peine d'avoir, dès la température où elle se produit, une réaction tellement vive que le liquide déborde en dehors du ballon.

Avec le mélange employé seul, la réaction commence vers 140-145°.

---

(1) J.-B. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. IX, p. 374.

Avec ce mélange additionné de sulfate d'alumine anhydre (10 g.) le gaz se dégage dès la température de 110°. Sa vitesse à 120° est de 30 cm<sup>3</sup> par minute, de 80 cm<sup>3</sup> à 125°, de 300 cm<sup>3</sup> à 130°. Il se forme, par intervalles, un peu de mousse qui retombe assez vite, jusqu'à la fin de l'opération où, après s'être élevée davantage, cette mousse s'affaisse définitivement, et il reste au fond du ballon une croûte noire que des lavages à l'acide sulfurique enlèvent aisément.

Le gaz recueilli renferme 5 o/o d'un mélange de méthane et d'hydrogène. Les 95 o/o sont rapidement absorbés par l'acide sulfurique concentré :

Gaz initial . . . .	28,25
Après SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . . . .	1,50

D'où :

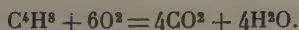
Gaz absorbé. . . .	=	26,75
--------------------	---	-------

soit 94,7 o/o.

Sa constitution répond à C<sup>4</sup>H<sup>8</sup> d'après la synthèse eudiométrique :

Gaz initial. . . .	cm <sup>3</sup> 1,25		
Après oxygène . . .	25,50	Contraction . . .	3,85
Après étincelle . .	21,65	CO <sup>2</sup> . . . . .	4,90
Après KOH . . . .	16,75		

ce qui correspond à l'équation :



En opérant par une méthode beaucoup moins simple que la mienne, Puchot avait obtenu un gaz qui, d'après Konowlow renfermerait 2/3 d'isobutylène, le reste étant un mélange de diméthyléthylène symétrique avec une petite quantité de carbure saturé<sup>(1)</sup>. Il se produirait en même temps un liquide

(1), PUCHOT et LERMONTOFF mêlaient 100 g. d'alcool isobutylique à 100 g. d'acide sulfurique et ajoutaient 160 g. de plâtre bien cuit ou de verre pilé et 40 g. de sulfate de potassium, le tout chauffé dans un ballon de 400 à 500 cm<sup>3</sup>. *C. R.*, t. LXXXV, p. 757, 1877, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 188.

bouillant vers  $98^{\circ}$  et qui, d'après Reboul, serait un mélange d'isobutylène et d'alcool isobutylique. Le liquide, que j'ai recueilli en petite quantité, distille tout entier au-dessous de  $102^{\circ}$  et doit avoir la même composition.

AMYLÈNE. — J'ai essayé de le préparer en chauffant un mélange d'alcool isoamylique ( $100\text{ cm}^3$ ) et d'acide sulfurique ( $40\text{ cm}^3$ ) en présence du sulfate d'alumine anhydre. A  $130^{\circ}$  il se dégagait un peu de gaz qui brûlait avec une flamme éclairante, en même temps qu'il distillait un liquide très complexe, bouillant de  $30$  à  $150^{\circ}$ , en sorte que pratiquement la réaction ne présente qu'un médiocre intérêt.

### § III. — ALCOOL ISOPROPYLIQUE. — PROPYLÈNE

Cet alcool secondaire,  $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$ , est d'une déshydratation plus facile que les alcools primaires précédents. Si, en effet, à  $100\text{ cm}^3$  de cet alcool on ajoute  $20\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique concentré, on constate que le mélange donne dès la température de  $90^{\circ}$ , un faible dégagement de propylène. En même temps, il distille de l'alcool, ce qui fait que la proportion de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  augmente dans le mélange et que la température d'ébullition s'élève. A  $100^{\circ}$ , le dégagement de propylène est notable et à  $104^{\circ}$  il est abondant. A ce moment, le mélange est constitué par  $77\text{ o/o}$  d'alcool et  $23\text{ o/o}$  de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , ce qui correspondrait à  $30\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique ajoutés à  $100\text{ cm}^3$  d'alcool isopropylique. Si dès le début on part de ce dernier mélange, l'ébullition se produit vers  $95^{\circ}$ , avec un dégagement régulier de propylène qui devient abondant à  $102-104^{\circ}$ .

De même que pour les alcools primaires l'addition de sulfate d'alumine anhydre accélère la réaction. Avec  $10\text{ o/o}$  de ce sel, le mélange alcool-acide précédent fournit vers  $90-95^{\circ}$  un dégagement de propylène pour le moins aussi rapide qu'à  $102-104^{\circ}$  sans sulfate.

*Préparation du propylène.* — On fera un mélange en

volumes de 30 p. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  versés dans 100 p. d'alcool isopropylique, que l'on portera à l'ébullition (au bain de sable) et on maintiendra cette ébullition vers 100-104°, ce qui s'obtient facilement en retirant ou rapprochant la flamme de temps à autre. On aura, jusqu'à épuisement du mélange, un dégagement régulier et abondant de propylène, que l'on peut augmenter en ajoutant au mélange 10 o/o de sulfate d'alumine anhydre.

### CHAPITRE III

#### § I. — DU RÔLE DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LA PRODUCTION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES PAR DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS <sup>(1)</sup>

Nous venons de voir que le sable et surtout le sulfate d'alumine sont des adjuvants catalytiques de l'acide sulfurique pour la préparation des carbures éthyléniques à partir des alcools. D'autre part, dans des recherches faites en commun avec M. Aboulene et dont il sera parlé plus loin, nous constatâmes que l'acide sulfurique était un catalyseur remarquable d'éthérification. Je me suis dès lors demandé si, dans la préparation des carbures éthyléniques ou oléfines, cet acide n'intervenait pas plutôt en tant que catalyseur, au lieu d'être un simple absorbant d'eau, comme sembleraient l'indiquer les fortes doses de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  employées dans ces préparations. Au surplus, si le rôle de cet acide consistait uniquement dans une absorption d'eau, d'où vient que pour une bonne déshydratation il faut en employer des quantités si différentes pour un même volume (100 cm<sup>3</sup>) des alcools considérés : 200 cm<sup>3</sup> de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  avec l'alcool éthylique ; 75 cm<sup>3</sup> avec l'alcool propylique ; 45 cm<sup>3</sup> avec l'alcool isobutylique et

---

(1) J.-B. SENDERENS, *C. R.*, t. CLIV, p. 777.

30 cm<sup>3</sup> pour l'isopropylique. J'ai été ainsi amené à étudier l'action catalytique de l'acide sulfurique dans la production des carbures éthyliques ou oléfines par déshydratation des alcools.

I. ALCOOLS TERTIAIRES. -- Mes recherches ont débuté par ces alcools qui, plus faciles à déshydrater que les autres, paraissaient devoir mieux se prêter à l'action catalytique de l'acide sulfurique.

*Alcool butylique tertiaire*  $(\text{CH}^3)^2 = \text{COH} - \text{CH}^3$  (triméthylcarbinol). — Cet alcool, le plus simple des alcools tertiaires, bout à 83° et ne commence à être décomposé par la chaleur qu'au-dessus de 300°. Ce triméthylcarbinol a été additionné de 3 à 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , et mis à bouillir dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant dont le tube intérieur aboutissait à une éprouvette reposant sur l'eau (dispositif A).

Dès les premiers moments d'ébullition, il s'est produit un dégagement régulier d'isobutylène pur  $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{CH}^2$ .

*Alcool amylique tertiaire*  $(\text{CH}^3)^2 = \text{COH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$  (diméthyléthylcarbinol). — J'ai porté à l'ébullition (102°) cet alcool additionné de 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , dans un ballon muni d'un tube Vigreux, lequel était relié à un réfrigérant descendant (dispositif B). J'ai recueilli un liquide très mobile qui, après dessiccation sur le chlorure de calcium, a distillé tout entier vers 36°, point d'ébullition du triméthyléthylène  $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^3$ . La déshydratation de l'alcool a donc été intégrale.

II. ALCOOLS SECONDAIRES. — Le plus simple de ces alcools, l'alcool isopropylique,  $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$ , en se déshydratant, devrait donner du propylène. Or, en faisant bouillir le mélange de cet alcool avec 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (dispositif A), je n'ai pas observé le moindre dégagement de gaz ; ce qui montre qu'à la température de 85° où bout

l'alcool isopropylique, l'acide sulfurique n'exerce aucune action sur cet alcool. On a vu, en effet, que sa déshydratation ne commençait que vers 90-95°, avec 20 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

*Alcool amylique secondaire :*

$\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$  (méthylpropylcarbinol). Cet alcool qui bout à 118° a été chauffé avec 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , dans le dispositif B. L'ébullition de ce mélange a fourni un liquide dont les 4/5 ont distillé au-dessous de 50°, et, après dessiccation, de 36 à 40°, points d'ébullition des deux pentènes 1 et 2, prévus dans cette déshydratation.

*Alcool octylique secondaire*  $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$  (octanol 2). — Dans les mêmes conditions que le précédent, cet alcool qui bout vers 180° se déshydrate complètement avec la plus grande facilité. J'ai recueilli un liquide très mobile, surnageant au-dessus d'une couche d'eau et qui a distillé de 120 à 123°; c'est un mélange des deux octènes  $\beta$  et  $\alpha$  prévus par la théorie.

III. ALCOOLS PRIMAIRES. — Par leur ébullition avec 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (dispositif A), les alcools éthylique, propylique, isobutylique, ne donnent lieu à aucun dégagement de gaz, ce qui exclut la formation des carbures éthyléniques correspondants, qui sont gazeux à la température ordinaire.

Avec l'alcool isoamylique  $(\text{CH}^3) = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$  qui bout à 131° la déshydratation catalytique par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 4 o/o, est douteuse, car la petite quantité de carbure que l'on trouve dans le liquide recueilli, semble ne se produire qu'à la fin de l'opération, lorsque par le départ de la majeure partie de l'alcool, l'acide sulfurique s'est concentré suffisamment, dans les portions qui restent, pour les décomposer.

L'octanol primaire au contraire (octanol  $\alpha$ ) qui bout vers 190° se déshydrate aisément par l'action catalytique de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , toujours à la dose de 4 o/o en volume (dispositif B). Le liquide obtenu, séparé de la couche d'eau, distille pour



1/5 environ vers  $122^{\circ}$  point d'ébullition de l'octène  $\alpha$ . Le thermomètre monte ensuite rapidement vers  $280^{\circ}$ , et tout le liquide passe de  $282^{\circ}$  à  $285^{\circ}$ , ce qui indique la formation du dimère de l'octène,  $C^{16}H^{32}$ , entrevu par Bouis dans l'action prolongée de l'acide sulfurique à froid sur l'octylène <sup>(1)</sup>.

Il résulte de cet exposé que la déshydratation catalytique par  $SO^4H^2$  se fait pour les alcools tertiaires dès le premier terme de la série, tandis qu'elle ne commence qu'au terme en  $C^5$  pour les alcools secondaires et à un terme plus élevé pour les alcools primaires. Ces divergences s'expliquent si l'on songe que l'activité catalytique de l'acide sulfurique, comme celle de tous les catalyseurs, ne se manifeste qu'au-dessus d'une certaine limite de température. Pour les alcools tertiaires, cette limite est assez basse, puisque, à  $83^{\circ}$ , qui est son point d'ébullition, le tryméthylcarbinol est complètement transformé en isobutylène. La limite s'élève avec les alcools secondaires, et de là vient que l'alcool isopropylique qui bout à  $85^{\circ}$  n'est pas déshydraté par 4 o/o de  $SO^4H^2$ , dont l'action catalytique pour cette série d'alcools paraît commencer vers  $90-95^{\circ}$  avec l'alcool isopropylique <sup>(2)</sup> et s'effectue nettement vers  $118^{\circ}$ , point d'ébullition de l'alcool amylique secondaire. Enfin avec les alcools primaires, la limite s'élève encore, car l'alcool isoamylique primaire, en présence de  $SO^4H^2$ , toujours employé à la dose de 3 à 4 o/o en volume, reste inaltéré à la température de son ébullition,  $131^{\circ}$ .

D'après cette interprétation, si l'acide sulfurique s'est montré catalytiquement inactif vis-à-vis des termes inférieurs de la série des alcools secondaires et primaires portés à l'ébullition, c'est parce que cette ébullition se fait à une température trop basse. On élèvera la température en augmentant la proportion d'acide sulfurique, et l'on s'explique ainsi les fortes doses de cet acide que l'on est obligé d'employer pour la

---

<sup>(1)</sup> BOUIN, *Ann. Chim. et de Phys.*, t. XLIV, p. 114.

<sup>(2)</sup> Voir précédemment la déshydratation de l'alcool isopropylique.

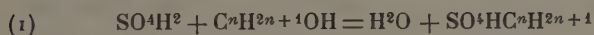


préparation de l'éthylène, du propylène, de l'isobutylène, doses qui vont en diminuant à mesure que le point d'ébullition de l'alcool correspondant augmente, alors qu'une minime quantité seulement de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  interviendrait pour effectuer catalytiquement la réaction.

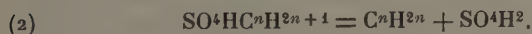
## § II. — MÉCANISME DE L'ACTION CATALYTIQUE DE L'ACIDE SULFURIQUE

Les grandes doses d'acide sulfurique que l'on employait avant nous pour préparer les oléfines à partir des alcools étaient de nature à faire attribuer à cet acide le simple rôle de déshydratant. Les faibles proportions de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  qui nous ont suffi pour la préparation de certains de ces carbures, celles que nous emploierons pour obtenir les cyclènes, rendent incontestable son action catalytique. Cela une fois admis, l'idée qui se présente d'elle-même, c'est que l'acide sulfurique formera un composé temporaire qui servira de phase intermédiaire entre l'alcool et l'oléfine.

On pourrait admettre, comme dans la théorie de Williamson relative aux éthers-oxydes, qu'il se forme d'abord un sulfate acide.



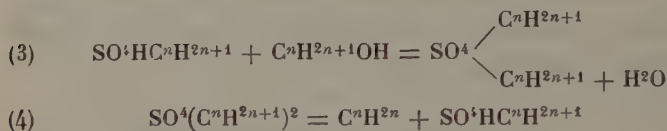
et que ce sulfate acide donne ensuite le carbure en régénérant l'acide qui recommencera son action.



C'est ce que l'on peut supposer pour les températures élevées ou le sulfate acide se détruit.

Pour les températures plus basses où ce sulfate acide alcoolique est stable, on pourrait admettre, comme il sera dit à-propos des éthers-sels, que le pivot de la réaction serait

ce sulfate acide pour donner d'abord le sulfate neutre et se régénérer ensuite par la production du carbure.



### § III. — DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Dans la préparation de l'éthylène, il y aurait avantage d'après Newth <sup>(1)</sup> à substituer à l'acide sulfurique l'acide phosphorique sirupeux chauffé à 200° et sur lequel on fait arriver l'alcool éthylique goutte à goutte. J'avais déjà reconnu <sup>(2)</sup> que si avec ce dernier alcool, on obtenait de bons rendements, l'opération marchait moins bien avec l'alcool propylique, et, qu'avec les alcools butyliques elle se faisait mal. Nous avons eu, depuis lors, M. Aboulenc et moi, l'occasion d'étudier de près le procédé vis-à-vis de l'alcool éthylique.

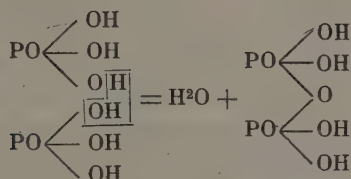
En faisant tomber goutte à goutte de l'alcool à 96° sur 2 kg. d'acide phosphorique cristallisé chauffé à 200°, nous avons constaté qu'il ne se dégageait presque pas de gaz. En revanche, l'eau distillait abondamment, et, au bout de 5 heures nous avons pu en recueillir 200 g. A dater de ce moment, le dégagement gazeux s'est produit régulièrement, est devenu abondant vers 210° et très rapide à 220°-230°.

En rapportant à la molécule de  $\text{PO}^4\text{H}^3$  (98 g.) l'eau perdue par les 2 kg. d'acide phosphorique cristallisé, on trouve 9 g. 8, ce qui correspond sensiblement à  $1/2 \text{H}^2\text{O}$  pour

<sup>(1)</sup> NEWTH, *Chem. Soc.*, t. LXXIX, 7<sup>e</sup> série, p. 915 (1901).

<sup>(2)</sup> J.-B. SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 460 (1912).

$\text{PO}^4\text{H}^3$  (3) ou à une molécule d'eau pour  $2\text{PO}^4\text{H}^3$  avec formation d'acide pyrophosphorique selon l'équation :



La déshydratation de l'alcool ne se ferait qu'après la formation de cet acide pyrophosphorique  $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$  qui serait dès lors le véritable catalyseur et le pivot de la réaction par les composés éthyliques temporaires qu'il formerait.

Et, en effet, en substituant  $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$  à l'acide  $\text{PO}^4\text{H}^3$ , nous avons eu à  $180^0\text{-}200^0$ , dès les premières gouttes d'alcool, un dégagement régulier d'éthylène.

## CHAPITRE IV

### DÉSHYDRATATION DE LA GLYCÉRINE (1). ACROLÉINE

Nous avons vu l'influence catalytique du sulfate d'alumine anhydre dans la production de l'oxyde d'éthyle et dans la préparation des carbures éthyléniques. Ce même sulfate d'alumine, anhydre ou hydraté, agit catalytiquement sur un trialcool, la glycérine, pour donner l'acroléine.

Avec 5 g. de sulfate d'alumine anhydre. ou 10 g. de ce sel hydraté pour 100 cm<sup>3</sup>, soit 125 g. de glycérine, j'ai constaté, vers  $105^0\text{-}110^0$ , une réaction régulière, et j'ai pu recueillir 50 cm<sup>3</sup> d'un mélange d'acroléine et d'eau, après quoi le

(1) Le léger excès provient de ce que l'acide phosphorique cristallisé renfermait un peu d'eau libre.

(2) *C. R.*, t. CLI, p. 530 (1910) et *Bull. Soc. Chim.* [4], t. IX, p. 370 (1911).

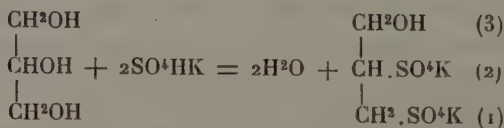
résidu s'est épaissi, gonflé et aurait rapidement débordé en dehors du ballon.

On sait que dans le procédé de préparation de l'acroléine habituellement suivi, on ajoute 2 parties de bisulfate de potassium fondu à une partie de glycérine, 250 g. par exemple de bisulfate à 125 g. de glycérine. L'emploi d'une aussi forte proportion de bisulfate semblait exclure toute action catalytique. Or, contre mon attente, en opérant avec 10 g. seulement de bisulfate de potassium cristallisé pour 125 g. de glycérine, le résultat a été bien meilleur qu'avec le sulfate d'alumine. J'ai recueilli, en effet, 70 cm<sup>3</sup> d'un liquide où l'acroléine formait une couche au-dessus de l'eau qui par ailleurs en était saturée.

Le bisulfate de potassium agirait donc sur la glycérine, non pas seulement par une simple absorption d'eau, mais comme catalyseur déshydratant. J'ai pu m'en convaincre en n'opérant qu'avec 5 g. de bisulfate cristallisé et même 2 g. pour 125 g. de glycérine. Avec 2 g. la production d'acroléine est très lente, tandis que 5 g. paraissent, au contraire, une dose avantageuse.

Cette action catalytique peut s'expliquer par la formation temporaire d'un sulfoglycérate de potassium dont la présence, dans la préparation de l'acroléine, avait été admise par Hübner et Geuther<sup>(1)</sup>.

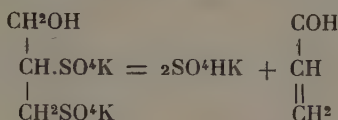
On sait que l'acide trisulfoglycérique se transforme spontanément au contact de l'eau en acide disulfoglycérique. Ce serait donc un disulfoglycérate de potassium qu'on pourrait supposer se former, tel que le suivant :



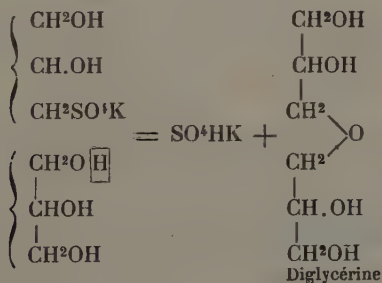

---

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXIV, p. 35 (1860).

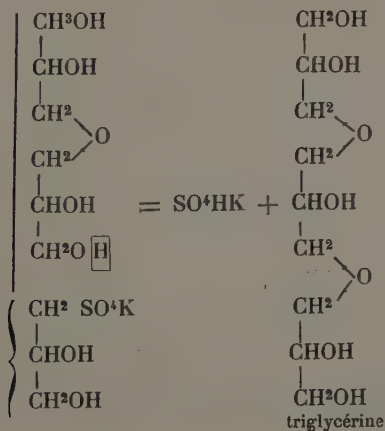
Ce disulfoglycérate se décomposerait, aussitôt formé, en donnant de l'acroléine et en régénérant le bisulfate :



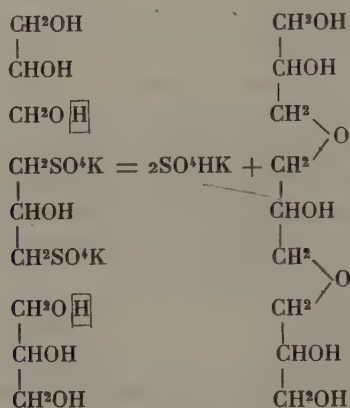
On peut avoir aussi un monosulfoglycérate qui, en réagissant sur une molécule de glycérine, donnerait par déshydratation externe une *diglycérine*, laquelle, avec une nouvelle molécule de monosulfoglycérate de potassium fournirait la triglycérine, selon les équations :



On aurait ensuite :



Cette triglycérine peut aussi se concevoir comme résultant de l'action de deux molécules de glycérine sur le disulfo-1-3-glycérate de potassium :



On s'explique de la sorte comment, en même temps que l'acroléine qui distille, on obtient des polyglycérines visqueuses qui par décomposition progressive se transforment en une pâte goudronneuse, adhérente aux parois du ballon d'où l'acide sulfurique par un contact prolongé, permet de la détacher.

Il résulte de cette interprétation que le sulfate neutre de potassium, par le fait même qu'il ne peut se combiner avec la glycérine, comme le bisulfate, n'aura sur elle aucune action catalytique. C'est, en effet, ce que j'ai vérifié en chauffant à 105°-110°, durant 3 heures, 10 g. de sulfate de potassium avec 200 cm<sup>3</sup> de glycérine. Le résultat a été le même que celui de la glycérine chauffée seule ; aucune trace d'acroléine.

Cette formation préalable d'un sulfoglycérate de potassium et sa décomposition ultérieure en acroléine étaient admises par Hübner et Geuther (*loc. cit.*) non pas comme se renouvelant constamment, mais comme se succédant en deux périodes consécutives dans le cours de l'opération. Ils

n'avaient d'ailleurs aucun soupçon d'une action catalytique, car pour une partie de glycérine ils employaient la dose communément adoptée de deux parties de bisulfate de potassium.

Pour préparer l'acroléine, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 1 litre on introduit 10 g. de bisulfate de potassium cristallisé et 200 cm<sup>3</sup> de glycérine à 28°, soit environ 250 g. Le ballon est relié par un tube à dégagement deux fois recourbé avec un tube en U plongeant dans la glace fondante, lequel par une tubulure inférieure, communique avec un récipient également refroidi. On chauffe de manière à ne pas dépasser la température de 110° marquée par un thermomètre dont le réservoir est juste au-dessous du bouchon de liège qui ferme le ballon et au point de départ du tube à dégagement.

Le bisulfate de potassium se dissout dans la glycérine qui noircit peu à peu en donnant une mousse de plus en plus abondante, mais toujours régulière, d'environ un demi-centimètre, jusqu'à la fin de l'opération ou presque subitement elle envahirait tout le ballon si l'on ne retirait la flamme, ce qui la fait aussitôt s'affaisser.

L'opération ne dure guère plus de 3 heures et l'on recueille 130 cm<sup>3</sup> à 140 cm<sup>3</sup> d'un liquide, qui à la distillation donneront de 34 à 38 cm<sup>3</sup> d'acroléine. Elle a réussi tout aussi bien et dans les mêmes proportions de rendement avec 20 g. de bisulfate de potassium et 500 g. de glycérine dans un ballon de 1 litre 1/2.

Généralement, dans la préparation de l'acroléine, on emploie pour 1 kg. de glycérine anhydre, 2 kg. de bisulfate de potassium fondu auxquels on ajoute parfois 800 g. de sulfate de potassium sec, et on laisse le tout en contact pendant 12 heures.

Dans le procédé que j'indique, pour 1 kg. de glycérine à 28°, on emploierait seulement et uniquement 40 g. de



bisulfate de potassium cristallisé et la préparation commence immédiatement.

Quant au rendement en acroléine il a été reconnu inférieur à celui de l'ancien procédé et il ne se prêterait pas au traitement d'aussi grandes quantités de glycérine, surtout depuis les perfectionnements apportés durant la guerre au procédé classique par MM. Moureu et Lepape qui ont de plus résolu le difficile problème de la conservation de l'acroléine en l'empêchant de se convertir en disacryle.

Le procédé catalytique conviendrait donc aux laboratoires et se recommanderait, pour la préparation de petites quantités d'acroléine, par la simplicité, la propreté et la rapidité des opérations.

## CHAPITRE V

### DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DES CYCLANOLS. PRÉPARATION DES CYCLÈNES

Le premier cyclène obtenu par déshydratation du cyclanol correspondant paraît être le cyclohexène que Zelinsky et Zelikow préparaient par l'action de l'acide oxalique desséché à 100° sur le cyclohexanol <sup>(1)</sup>. La méthode des déshydratants fut souvent appliquée à ce cyclanol et à ses homologues lorsque par le procédé de Sabatier et Senderens la préparation de ces composés devint aussi simple qu'elle était autrefois difficile. Les méthylcyclohexènes et les diméthylcyclohexènes furent préparés par Sabatier et Mailhe en chauffant les alcools correspondants avec du chlorure de zinc anhydre <sup>(2)</sup>. Brunel appliqua ce chlorure de zinc ainsi que l'anhydride phosphorique et le sulfate acide de potassium à la déshydratation du cyclohexanol et il constata que les ren-

---

<sup>(1)</sup> *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXXIII, p. 655.

<sup>(2)</sup> *C. R.*, t. CXL, p. 351 (1905) et t. CXLI, p. 21, juillet 1905.

dements sont différents avec ces trois réactifs. « Alors que le chlorure de zinc produit, en cyclohexène, 67 à 70 o/o des quantités théoriques, le reste du composé organique étant transformé en produits de condensation, le sulfate acide de potassium donne un rendement de 82 à 83 o/o. Ce dernier réactif est d'ailleurs plus maniable que l'anhydride phosphorique qui donne d'aussi bons résultats » <sup>(1)</sup>

Brunel introduisait, dans 1 litre, 200 g. de cyclohexanol et 80 g. de sulfate acide de potassium récemment fondu et pulvérisé. Le ballon surmonté d'une colonne à cinq boules reliée à un réfrigérant, était chauffé à feu nu ; le cyclohexène distillait en entraînant de l'eau.

C'est en mai 1907 <sup>(2)</sup> que je fis connaître la méthode qui consistait à préparer les cyclènes en déshydratant les cyclanols *par voie sèche* en présence du phosphate d'alumine et d'autres catalyseurs, tels que la silice et le silicate d'alumine auxquels je ne tardai pas à joindre le sulfate d'alumine et l'alumine précipitée.

Cette méthode d'une application aisée et qui donnait des produits d'une très grande pureté remplaçait avec avantage les anciens procédés. Mes recherches sur la déshydratation catalytique par  $\text{SO}^2\text{H}^2$  m'ont permis de lui en adjoindre une autre plus facile encore et plus pratique ainsi qu'on pourra en juger <sup>(3)</sup>.

En étudiant le rôle de l'acide sulfurique dans la déshydratation des alcools forméniques, j'ai montré que cet acide, employé à la dose de 3 à 4 o/o par rapport au volume de l'alcool, déshydratait les alcools secondaires lorsque leur température d'ébullition atteignait 118°.

Les cyclanols étant des alcools secondaires et ayant par ailleurs un point d'ébullition élevé (161° pour le cyclo-

---

<sup>(1)</sup> BRUNEL, *Ann. Phys. Chim.* [8], t. VI, p. 213 (1905).

<sup>(2)</sup> J.-B. SENDERENS, *Ann. de Chim. et Phys.* [8], t. XXV, p. 499 ; *C. R.*, t. CXLIV, p. 1109.

<sup>(3)</sup> J.-B. SENDERENS, *C. R.*, t. CLIV, p. 1168.

hexanol, 165° à 173° pour les méthylcyclohexanols), il était à présumer que leur déshydratation catalytique par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  s'effectuerait à la température de leur ébullition et conduirait à une préparation facile des cyclènes.

*Tétrahydrobenzène* (hexanaphtylène, cyclohexène)  $\text{C}^6\text{H}^{10}$ . — Pour préparer ce carbure qui bout à 83°, il suffit de distiller dans un ballon muni d'un tube Vigreux, du cyclohexanol auquel on ajoute 3 à 4 o/o, en volume, de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . On arrête la distillation lorsque, dans le ballon, apparaissent des fumées blanches accompagnées d'une odeur de gaz sulfureux. Le liquide recueilli se partage en deux couches : une couche inférieure aqueuse au dessus de laquelle surnage le cyclohexène brut. En opérant avec 100 g. de cyclohexanol, j'ai obtenu en 45 minutes :

Couche aqueuse . . . . .	16 g.
Cyclohexène brut. . . . .	76 g.
Résidu du ballon. . . . .	8 g.

Le cyclohexène brut, lavé à la potasse diluée pour enlever des traces de  $\text{SO}^2$  et séché ensuite sur le chlorure de calcium, a fourni 73 g. de cyclohexène pur. Le rendement correspondrait aux 89 o/o de la théorie et serait inférieur à celui que fournit la déshydratation catalytique du cyclohexanol par voie sèche <sup>(1)</sup>. Mais ce désavantage se trouve, pour une bonne partie, compensé par la facilité et la rapidité de la catalyse par voie humide. Nous l'avons appliquée en grand en chauffant dans une marmite en fonte émaillée, surmontée d'une allonge remplie de fragments de verre qui communiquait avec un réfrigérant à serpentins :

Cyclohexanol . . . . .	10 litres
Acide sulfurique . . . . .	300 cm <sup>3</sup>

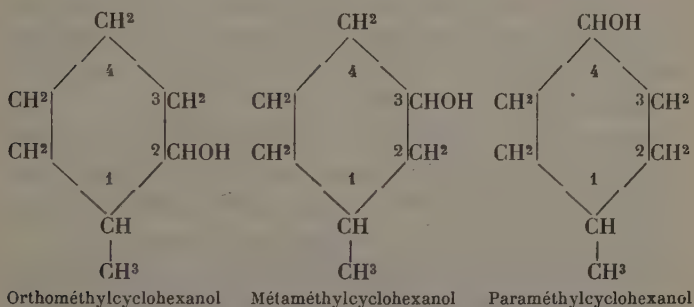
L'opération était terminée au bout de 4 à 5 heures. On a fabriqué de la sorte, aux laboratoires de catalyse des Etablis-

---

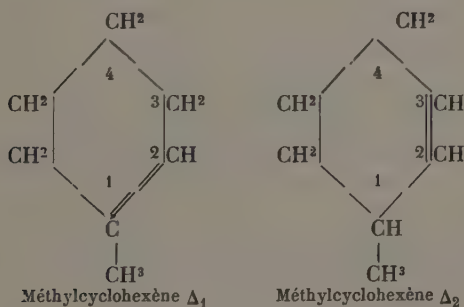
<sup>(1)</sup> J. B. SENDERENS, *C. R.*, t. CXLIV, p. 110 et *Ann. de Chim. et de Phys.*, loc. cit.

séments Poulenc frères, plusieurs centaines de litres de cyclohexène.

*Tétrahydrotoluènes* (heptanaphtylènes, méthylcyclohexènes)  $C^7H^{12}$ . — Ils dérivent des trois méthylcyclohexanols qui ont comme formules développées :



Par où l'on voit que l'*ortho* peut donner, par déshydratation, deux tétrahydrotoluènes isomères, selon que la double liaison se trouve en  $\Delta_1$  (entre 1 et 2) ou en  $\Delta_2$  (entre 2 et 3), sans compter les isomères *cis* et *trans* :



Le métaméthylcyclohexanol pourra fournir les deux méthylcyclohexènes  $\Delta_2$  et  $\Delta_3$ .

Avec le *para*, au contraire, la double liaison sera toujours en  $\Delta_3$ , et l'on n'aura qu'un seul cyclène.

La déshydratation catalytique des trois méthylcyclohexa-

nols par voie sèche avait confirmé ces prévisions de la théorie <sup>(1)</sup>.

Leur catalyse par voie humide a donné les mêmes résultats.

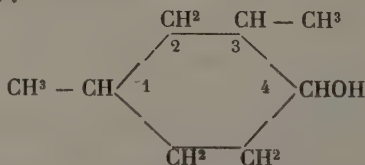
En employant toujours la même dose de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (3 à 4 o/o en volume), le *paraméthylcyclohexanol* distillé dans l'appareil déjà décrit, a fourni un liquide qui, séparé de la couche d'eau et séché sur le chlorure de calcium, est passé tout entier de  $102^{\circ}5$  à  $103^{\circ}5$ . C'est le *méthylcyclohexène*  $\Delta_3$ .

Dans les mêmes conditions, le *métaméthylcyclohexanol* a donné un liquide que j'ai séparé en deux fractions : l'une qui distillait de  $102^{\circ}$  à  $103^{\circ}$  (*méthylcyclohexène*  $\Delta_3$ ) ; l'autre qui est passée de  $104^{\circ}$  à  $106^{\circ}$  (*méthylcyclohexène*  $\Delta_2$ ).

Enfin, l'*orthométhylcyclohexanol* a fourni, par sa déshydratation, un liquide qui s'est fractionné en trois parties : une moitié distillant de  $104^{\circ}$  à  $106^{\circ}$  et correspondant au *méthylcyclohexène*  $\Delta_2$  ; un tiers qui a distillé de  $106^{\circ}$  à  $108^{\circ}$  (*méthylcyclohexène*  $\Delta_1$ ) ; enfin, une petite portion qui a toujours passé au-dessous de  $100^{\circ}$ , surtout de  $90^{\circ}$  à  $94^{\circ}$ , et que j'ai considérée comme dérivant de l'isomérisie *cis* et *trans*.

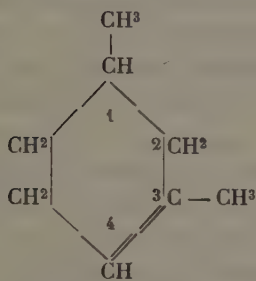
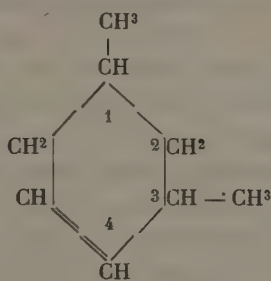
On conçoit le nombre de distillations fractionnées qu'exigent ces séparations et qui ont été rendues possibles par les grandes quantités de produits qui s'obtiennent au moyen de la catalyse par voie humide, tandis que par voie sèche j'avais dû me contenter de préparer le mélange de ces divers isomères.

*Tétrahydroxylènes*. — Les expériences ont été faites avec le diméthylcyclohexanol-1.3.4. dont la formule développée est la suivante :



(1) J.-B. SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.* [8], t. XXV, pp. 500-503.

ce qui montre que sa déshydratation peut donner lieu aux deux tétrahydroxylènes ou diméthylcyclohexènes  $\Delta_3$  et  $\Delta_4$  :

Tétrahydrômétaxylène  $\Delta_3$ Tétrahydrômétaxylène  $\Delta_4$ 

La catalyse de ce cyclanol par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  a fourni un liquide qui, à la suite de plusieurs distillations fractionnées, s'est partagé en une portion qui bout de  $103^\circ$  à  $104^\circ$  et une autre qui passe de  $122^\circ$  à  $124^\circ$ , comme dans la catalyse par voie sèche <sup>(1)</sup>.

*Menthène.* — La transformation du menthol ordinaire en menthène a été réalisée au moyen de divers corps dont l'avidité pour l'eau servait à expliquer la déshydratation du menthol. Indépendamment des déshydratants classiques,  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{P}^2\text{O}_5$ , on a employé le bisulfate de potassium <sup>(2)</sup>, l'anhydride borique <sup>(3)</sup>, l'acide oxalique cristallisé <sup>(4)</sup>, les acides succinique, citrique, phtalique, camphorique <sup>(5)</sup>. Avec l'acide sulfurique concentré, Bekmann n'avait obtenu que peu de menthène, mais un produit à point d'ébullition élevé <sup>(6)</sup>. En chauffant, au contraire, le menthol pendant 6 heures entre  $60^\circ$  et  $100^\circ$  avec l'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau, et par une agitation continue, Konovalof

<sup>(1)</sup> J.-B. SENDERENS, *Ann. de Chim. et Phys.*, loc. cit., p. 503.

<sup>(2)</sup> URBAN et KREMERS, *Am. Journ.*, t. XVI, p. 395.

<sup>(3)</sup> TSCHUGAUFF, *J. Soc. R.*, t. XXXIII, pp. 185, 526 (1901).

<sup>(4)</sup> ZELINSKY et TSELIKOFF, *D. Ch. G.*, t. XXXIV, p. 3253 (1901).

<sup>(5)</sup> ZELIKOW, *D. Ch. G.*, t. XXXVII, p. 1374 (1904).

<sup>(6)</sup> BEKMANN, *Ann. Ch.*, t. CCL, p. 358 (1889).



avait recueilli du menthène droit (91 o/o du rendement théorique) distillant à 169° (1).

Dans ce dernier cas, il était difficile d'attribuer la production du menthène à une simple absorption d'eau par l'acide sulfurique ainsi dilué. Les faits précédemment exposés me portaient, au contraire, à penser qu'il y avait une action catalytique.

L'acide sulfurique s'est en effet révélé comme un catalyseur remarquable pour déshydrater le menthol. Il suffit de distiller directement le menthol avec 1 à 2 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour recueillir un menthène qui, séparé de la couche d'eau et séché sur le chlorure de calcium après lavage à la potasse diluée, passe tout entier à 168° avec les mêmes rendements que dans la catalyse par voie sèche (2). On arrive au même résultat en substituant à  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, 4 à 5 o/o du même acide étendu de 2 volumes d'eau, ce qui achève de montrer que la déshydratation du menthol par l'acide sulfurique est bien une réaction catalytique.

J'ai pu également constater que le bisulfate de potassium et l'acide borique sont des catalyseurs déshydratants du menthol, mais beaucoup plus faibles que  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Quant au sulfate d'alumine anhydre, qui catalyse bien le menthol par voie sèche, il n'a donné par voie humide que des quantités insignifiantes de menthène.

#### CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

De l'ensemble des faits qui viennent d'être exposés, il résulte que la déshydratation par voie humide des alcools pour donner des carbures incomplets se réalise facilement par l'intervention des catalyseurs que j'ai étudiés : sulfate d'alumine, bisulfate de potassium, acide sulfurique concentré, avec cette différence que les deux premiers sont d'une application restreinte, tandis que le troisième s'applique à la

---

(1) KONOVALOV, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXXII, p. 76.

(2) J.-B. SENDERENS, *Ann. Chim. et de Phys.* [8], t. XXV, p. 504.



presque totalité des cas. Théoriquement, on pourrait trouver que le procédé de déshydratation des alcools forméniques et des cyclanols par l'acide sulfurique est inférieur à la catalyse de ces mêmes composés par voie sèche, donnant des produits moins purs du premier coup et avec des rendements légèrement inférieurs. Mais comme je l'ai déjà fait observer, cette infériorité n'est qu'apparente car elle est largement rachetée par la facilité et la rapidité des opérations. Voilà pourquoi aux Etablissements Poulenc où mes procédés de catalyse sont appliqués sur une large échelle, c'est la méthode par voie humide qui a les préférences et, sauf quelques exceptions, c'est par cette méthode que sont fabriqués les divers carbures et cyclènes dont il a été question dans cette première partie.

---

## DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS PAR VOIE HUMIDE

### DEUXIÈME PARTIE

#### ÉTHERS-SELS

Par MM. J.-B. SENDERENS et J. ABOULENC

---

(8-5-22)

---

#### INTRODUCTION

Dans la première partie de cette étude on a considéré la déshydratation catalytique des alcools employés seuls. Dans cette seconde partie nous allons examiner la déshydratation catalytique de ces alcools en présence des acides organiques, ce qui conduit à la préparation des éthers-sels.

Les matières seront traitées dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — Ethérification catalytique par voie humide. —

Chapitre II. — Ethers issus d'un alcool et d'un acide formé-

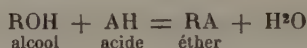
nique. — Chapitre III. — Ethers issus d'un alcool et d'un acide aromatique. — Chapitre IV. — Ethérification d'un polyalcool, la glycérine, en présence de catalyseurs. — Chapitre V. — Préparation catalytique par voie humide des éthers issus des cyclanols et des acides organiques. — Chapitre VI. — Ethers-sels dérivés des cyclanols et des acides forméniques. — Chapitre VII. — Ethers-sels dérivés des cyclanols et des acides aromatiques. -- Conclusion de la deuxième partie.

## CHAPITRE PREMIER

### ÉTHÉRIFICATION CATALYTIQUE PAR VOIE HUMIDE

#### § I.

On savait que l'éthérification .



était limitée par la réaction inverse :



D'où la conclusion naturelle qu'en éliminant l'eau par un corps déshydratant, la seconde réaction tendrait à s'annuler. C'est ainsi que Berthelot avait pu éthérifier complètement un système d'éthyl et d'acide stéarique en chauffant ensemble ces corps et en absorbant l'eau, au fur et à mesure de sa production, par de la baryte. Pour la plupart des chimistes l'emploi d'un acide auxiliaire avide d'eau consistait principalement dans ce rôle de déshydratant, et l'on peut voir encore, dans beaucoup de traités de chimie, que c'est à ce titre que l'acide sulfurique est le plus fréquemment employé et à des doses qui s'accordent avec l'eau qu'il doit absorber. On avait bien observé que *quelques centièmes* d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique ajoutés au mélange d'acide organique et d'alcool déterminent une formation *abondante* d'éther, mais c'était là des évaluations vagues, et dans la

pratique, on croyait qu'il était établi que l'addition d'une grande quantité d'acide auxiliaire était bien plus favorable à l'éthérification. C'est d'ailleurs ainsi que pouvaient s'interpréter les expériences de Berthelot, dont il sera parlé plus loin, qui concluaient que, dans la production de l'acétate d'éthyle, la limite d'éthérification et son accélération augmentaient avec la proportion d'acide chlorhydrique introduit. Les expériences de Fischer et Speier, ainsi qu'on le verra, ne démentaient pas cette manière de voir, car ces deux chimistes augmentaient la quantité d'alcool, mais la proportion d'acide auxiliaire par rapport à l'acide organique ne différait guère de celle qu'on employait habituellement.

C'est à la suite des résultats obtenus par l'un de nous dans la préparation catalytique des carbures incomplets<sup>(1)</sup> que nous avons été conduits à supposer un mécanisme semblable dans la formation des éthers-sels, à utiliser pour la préparation de ces éthers, les catalyseurs qui avaient servi à obtenir les carbures, et à les employer à doses très faibles, dans ce second cas comme dans le premier.

## § II.

Nos premières recherches ont porté sur le mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'alcool éthylique à 95°<sup>(2)</sup>.

Distillés seuls dans un ballon muni d'un tube Vigreux, 200 cm<sup>3</sup> de ce mélange ont fourni, après 1 heure, un liquide où l'acétate d'éthyle correspondait aux 17,8 o/o du rendement théorique.

Distillés avec 10 g. desulfate d'alumine anhydre et dans des conditions identiques, 200 cm<sup>3</sup> du même mélange ont fourni en éther les 62,2 o/o de la théorie. On ne saurait attribuer ce résultat à une simple absorption d'eau, car, outre que les 10 g. du sel anhydre employé seraient insuffisants pour

---

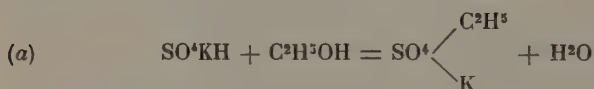
(<sup>1</sup>) Voir la première partie de cette étude.

(<sup>2</sup>) SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, t. CLI, p. 1671 (1911).

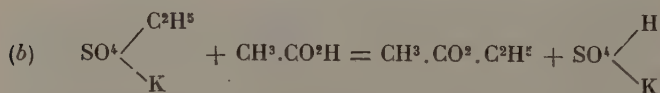
absorber l'eau provenant de la réaction, nous avons constaté que si l'on emploie le sulfate hydraté, la proportion d'éther s'élève encore à 36 o/o, tandis que le sulfate de soude anhydre, quoique très avide d'eau, ne produit aucun effet.

Au contraire, malgré son peu d'affinité pour l'eau, le bisulfate de potassium qui s'était montré supérieur au sulfate anhydre d'alumine pour la préparation de l'acroléine, a donné également, pour l'éther acétique, de meilleurs résultats. Par l'introduction de 10 g de bisulfate de potassium dans 200 cm<sup>3</sup> du mélange alcool-acide, le rendement en éther a atteint les 82 o/o de la théorie, et il s'est maintenu à 64 o/o avec 2 g. de bisulfate.

De même que pour l'acroléine, on pourrait admettre que le bisulfate forme avec l'alcool un composé temporaire (sulfate de potassium et d'éthyle) :



lequel, en présence de l'acide acétique, donne l'acétate d'éthyle, tandis que le bisulfate de potassium est régénéré :



On peut être aussi tenté d'attribuer l'action du bisulfate de potassium à l'acide sulfurique libre qui résulterait de la transformation de ce bisulfate en sulfate neutre :



C'est ce qui nous a conduit à reprendre l'étude de l'acide sulfurique comme déshydratant.

En opérant toujours avec un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'alcool à 95°, nous avons distillé, dans 1 heure, 200 cm<sup>3</sup> de ce mélange additionnés de 10 o/o en

volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , comme on le fait généralement, et nous avons recueilli, en éther acétique, les 86,5 o/o de la théorie. Mais nous sommes arrivés au même rendement en employant 2 et même 1 o/o en volume d'acide sulfurique. Dans ce dernier cas, le poids de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (1 g. 8) est du même ordre que celui de l'acide libre qui résulterait de l'équation (c).

Cette analogie se poursuit dans la production d'autres éthers, par exemple de l'acétate de propyle qui s'obtient mal avec le sulfate d'alumine anhydre, tandis qu'avec le bisulfate de potassium on obtient d'aussi bons résultats qu'avec l'acide sulfurique. L'éthérification est bien due au bisulfate, car le sulfate neutre de potassium se montre inactif.

Par contre, dans beaucoup d'éthérifications opérées avec un plein succès par l'acide sulfurique, le bisulfate de potassium a été un catalyseur tout aussi faible que le sulfate d'alumine, parfois même inférieur et assez souvent nul, ce qui semble indiquer une activité propre, ne procédant pas de l'acide sulfurique mis en liberté par son dédoublement.

Il résulte de ce qui précède que, des trois catalyseurs examinés, sulfate d'alumine anhydre, bisulfate de potassium, acide sulfurique, c'est ce dernier employé à la dose de 1 à 2 o/o en volume par rapport au mélange d'acide organique et d'alcool qui donne les meilleurs rendements. Il est aussi le plus commode à employer et c'est pourquoi nous l'avons adopté de préférence dans nos recherches d'éthérification.

### § III.

Les premières observations relatives au rôle des acides auxiliaires dans l'éthérification remontent à Thénard et même à Scheele qui étudièrent l'action accélératrice des acides sulfurique et chlorhydrique dans la formation des éthers acétique et benzoïque.

Thénard préparait l'éther acétique en introduisant dans

un mélange de 100 parties d'alcool à 90° et de 100 parties d'acide acétique, 33 parties d'acide sulfurique concentré.

Quel était le rôle de l'acide auxiliaire? Berthelot entreprit de l'expliquer en prenant HCl comme acide auxiliaire dans l'éthérification du mélange d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'acide acétique, de manière à avoir les trois systèmes suivants (1).

- I. —  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/60\text{HCl}$ , soit pour 106 g. du mélange : 0 g. 67 de HCl ;
- II. —  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/8\text{HCl}$  environ, exactement : 4 g. 77 de HCl ;
- III. —  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/3\text{HCl}$  environ, exactement : 11 g. 84 de HCl.

Les proportions pour 100 d'acide acétique éthérifié à la température ordinaire furent les suivantes :

	1 <sup>re</sup> liqueur	2 <sup>e</sup> liqueur	3 <sup>e</sup> liqueur
Aussitôt après l'absorption			
de HCl . . . . .	9,6	58,7	72,3
Après 6 heures . . . . .	»	73,6	75,8
Après 8 jours. . . . .	68,8	73,8	76,1

La limite d'éthérification sans acide auxiliaire serait 66,6 o/o. Par où l'on voit que cette limite s'élève avec la proportion de HCl. Elle est sensiblement la même qu'avec l'acide acétique seul lorsqu'on emploie 0 g. 67 de HCl, tandis qu'elle s'élève à 73,8 o/o avec 4 g. 77 et à 76,1 o/o avec 11 g. 84 de HCl.

On voit aussi que l'acide auxiliaire augmente l'accélération de l'éthérification et que cette accélération est d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide chlorhydrique.

En partant de ces faits et en s'appuyant sur des considé-

---

(1) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXXI, p. 342 (1879), mémoire textuellement reproduit dans la *Mécanique chimique*, du même auteur, t. II, p. 672. Cf. aussi P. SABATIER, *La catalyse en chimie organique*, 2<sup>e</sup> édit., pp. 294 et suiv.



rations thermiques, Berthelot a conclu que l'acide chlorhydrique intervient surtout par la formation de ses hydrates définis, la quantité d'eau soustraite au jeu des équilibres étherés étant d'autant plus grande que la proportion de l'hydracide susceptible de se combiner à l'eau est plus considérable. La formation de ces hydrates dégage de la chaleur ; il s'en produit aussi dans la dissolution de HCl dans l'alcool ou alcoolate. Ce serait la chaleur dégagée dans l'un et l'autre cas qui serait la cause réelle du rôle actif de HCl dans l'éthérification.

« Cette explication, ajoute Berthelot, s'applique également à tout acide capable de dégager une grande quantité de chaleur, en formant soit des hydrates, soit des alcoolates, composés dont la formation est parallèle à celle des hydrates. Elle fournit dès lors une explication du rôle auxiliaire bien connu de l'acide sulfurique dans l'éthérification » (1).

Telle est la théorie de Berthelot. On savait avant lui « que la présence de quelques centièmes d'acide chlorhydrique ou sulfurique, ajoutés au mélange d'acide organique et d'alcool avant la distillation, suffit pour provoquer une formation abondante des éthers acétique, benzoïque et analogues ; les procédés classiques de préparation de ce groupe d'éthers étaient fondés sur cette propriété » (2) ; mais la plus grande incertitude régnait sur le rôle joué par ces acides, et Berthelot s'est attaché simplement à expliquer ce rôle et non pas, comme on l'a prétendu bien à tort, à donner une nouvelle méthode d'éthérification. Il est de toute évidence qu'il n'entrait pas dans sa pensée de proposer comme méthodes

---

(1) *Mécanique chim.*, t. II, p. 680. Berthelot assimile l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique et n'admet pas plus pour l'un que pour l'autre qu'il se forme un double échange en vertu : 1° d'une formation d'éther sulfurique acide ou d'éther chlorhydrique ; 2° d'un déplacement de l'acide minéral par l'acide organique et de l'éthérification de ce dernier, accompagnée de la mise en liberté de l'acide minéral qui peut ainsi resservir indéfiniment.

(2) BERTHELOT, *loc. cit.*



avantageuses ni pour le laboratoire, ni surtout pour l'industrie, des préparations qui, à froid, donnaient, en éther acétique, des rendements de 52,7 à 72,3 o/o, et qui, à 100°, fournissaient un éther acétique mêlé de chlorure d'éthyle dans la proportion de 20 à 30 o/o (1).

#### § IV.

On serait plus fondé à voir une méthode d'éthérification dans la technique suivie par les deux chimistes allemands Fischer et Speier, qui consiste dans l'emploi, non pas comme on a pu le croire, d'une moindre proportion d'acide auxiliaire, mais d'une plus grande quantité d'alcool (2). Les auteurs s'en sont d'ailleurs nettement expliqués, ainsi qu'on le verra, et c'est ce qui résulte du tableau suivant où, avec la durée des expériences et le pourcentage en éther, se trouvent relatées les quantités de matière mises en réaction :

Acides (3)		Ethanol	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	Heures	Ether
	g.	g.	g.		o/o
Benzoïque . . . .	50	100	10	3	90
Naphtoiue- $\alpha$ . . .	10	30	3	4	73,1
Cinnamique. . . .	15	45	4	5	89,7
Crotonique . . . .	5	15	1,5	4	54,3
Salicylique . . . .	10	30	6	4	54
Succinique . . . .	10	40	4	4	79,9
Citrique . . . . .	30	120	12	4	65,1

(1) *Mécanique chim.*, t. II, pp. 674 et suiv.

(2) *Ber.*, t. XXVIII, p. 3252 (1895). FISCHER et SPEIER employaient comme acide auxiliaire l'acide chlorhydrique, et dans quelques cas, l'acide sulfurique. Nous nous bornons ici aux expériences faites avec ce dernier acide qui est le catalyseur que nous employons et plus apte par cela même, à montrer la différence qui peut exister entre leurs expériences et les nôtres. Il est bon de faire remarquer que les deux chimistes allemands n'ont opéré qu'avec les alcools éthylique et méthylique, ce qui n'a pas empêché certains critiques d'y voir notre méthode, comme d'ailleurs ils avaient vu la préparation catalytique des cétones de l'un de nous dans une expérience de SQUIBS qui n'y a aucun rapport.

(3) Ce sont les seuls acides organiques pour lesquels FISCHER et SPEIER se sont servis de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

En rapportant ces valeurs à 1 molécule d'acide organique et en désignant par K le poids de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour 100 g de cet acide organique, on a :

Acides	1 moléc.	Ethanol		$\text{SO}^4\text{H}^2$	K
		en g.	en moléc.	g.	o/o
Benzoïque. . . .	122	244	5,3	24,5	20
Naphtoïque- $\alpha$ . .	172	516	11,2	51,5	30
Cinnamique . . .	148	444	9,6	44,5	30
Crotonique . . .	86	258	5,6	25,8	30
Salicylique . . .	138	414	9,0	82,8	60
Succinique . . .	118	472	10,3	47,2	40
Citrique . . . .	210	840	18,3	84,0	40

Par où l'on voit que, sauf pour l'acide benzoïque, le poids de l'acide sulfurique employé est de 30 à 60 o/o par rapport à l'acide organique. On n'avait guère dépassé ce pourcentage lorsqu'on se servait de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  comme adjuvant de l'éthérification. C'est ainsi que pour la préparation de l'acétate d'éthyle, nous avons vu que Thénard indiquait l'emploi de 33 parties de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour 100 parties d'acide acétique et 100 parties d'alcool. Généralement, c'était la dose de 50 parties de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour 100 d'acide organique qui était adoptée, et la quantité d'alcool variait de 2 à 3 molécules par rapport à 1 molécule d'acide organique. Les butyrate, caproate, caprylate d'éthyle, les formiate, butyrate de méthyle, etc., ont été préparés de la sorte. Quelquefois, comme pour le subérate d'éthyle et les camphorates acides d'éthyle et de méthyle, on employait 10 molécules d'alcool pour 1 molécule d'acide organique.

On avait ainsi reconnu qu'il y avait avantage, au moins dans certains cas, à employer un grand excès d'alcool et cela s'était trouvé confirmé par les expériences de Berthelot et de Péan de Saint-Gilles relatives à l'éthérification <sup>(1)</sup>.

En mettant en présence un équivalent d'acide acétique et

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. LXV, p. 385; t. LXVI, p. 5; t. LXVIII, p. 225, et [5], t. XIV, p. 437.

plusieurs équivalents d'alcool, ces deux savants avaient reconnu que la quantité d'éther s'accroît proportionnellement au nombre d'équivalents d'alcool, et l'acide se rapproche indéfiniment de la combinaison totale. Voici quelques chiffres :

Nombre d'équivalents d'alcool ordinaire pour un équivalent d'acide acétique	Limite en centièmes
1,0	66,5
1,5	77,9
2,0	82,8
3,0	88,2
4,0	90,2
5,4	92,0
12,0	93,2

Il est surprenant que les auteurs qui avaient attribué, bien à tort, à Berthelot l'introduction de faibles doses d'acide auxiliaire dans l'éthérification, n'aient pas vu, dans ces dernières expériences du célèbre chimiste, une indication très nette de la technique suivie par Fischer et Speier pour éthérifier le mélange d'éthanol et d'acide organique en présence de  $\text{HCl}$  ou de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Ces deux chimistes, en effet, tout en conservant à peu près les doses précédemment employées de ces acides minéraux par rapport à l'acide organique ont simplement augmenté la quantité d'alcool, et, « ils ont constaté qu'ils obtenaient de meilleurs résultats en *diluant l'acide minéral auxiliaire* dans une quantité d'alcool qui variait de 5 à 10 molécules pour une molécule d'acide organique monobasique » (1). Au surplus, « leurs recherches, disent-ils en terminant, ne sont pas suffisamment variées

---

(1) C'est par rapport à cette dilution et non par rapport à l'acide organique que certains ont évalué la proportion d'acide auxiliaire, de telle sorte que ce dernier acide qui était vis-à-vis de l'acide salicylique, par exemple, dans le rapport de 60 o/o (voir le tableau) n'était plus que de 16,7 o/o dans la dilution, d'où diminution dans l'emploi de l'acide auxiliaire. Il est à peine besoin de signaler l'inexactitude d'une pareille interprétation.

pour conclure que les conditions dans lesquelles ils se sont placés sont les plus favorables; ils croient, au contraire, que dans beaucoup de cas le rendement peut être augmenté en changeant les proportions. Il faudra donc chercher, pour chaque acide, les meilleures circonstances d'éthérification. Mais si l'addition de *solutions acides alcooliques étendues* donne de bons rendements, ce procédé a l'avantage de pouvoir éliminer facilement l'acide minéral employé et l'alcool en excès. En particulier, on devra l'appliquer lorsque le produit final de la réaction est détruit par les acides concentrés ».

Des termes mêmes de cette déclaration et de ce qui précède, il résulte nettement qu'il s'agit non pas précisément de diminuer les doses généralement adoptées d'acide sulfurique, mais de les diluer dans un grand excès d'alcool au lieu d'employer l'acide concentré, et que dans la pensée de Fischer et de son collaborateur, leurs expériences doivent être prises bien moins comme établissant une méthode générale que comme fournissant d'utiles indications.

## § V.

Tel était l'état de la question, lorsque nous avons entrepris nos recherches sur l'éthérification des acides organiques, recherches qui nous ont conduit à une méthode de préparation des éthers, dans laquelle, au lieu d'augmenter, comme Fischer et Speier, la quantité d'alcool généralement employée, nous avons diminué la proportion d'acide auxiliaire. Il nous paraissait que les deux procédés étaient bien différents; certains l'ont contesté. Nous n'aurons pas le mauvais goût de nous arrêter à ces contestations. Le point important est que nos recherches aient pu être de quelque utilité aux chimistes, et à cet égard il semble que nous pouvons être rassurés, étant donné qu'après nous avoir servi à préparer plus de 150 éthers dont un assez grand nombre n'étaient pas

connus, notre méthode est passée dans l'industrie pour fabriquer couramment ces éthers, et plusieurs par centaines de kilos.

Les procédés opératoires adoptés dans nos expériences sont les suivants :

1<sup>o</sup> Lorsque l'éther est très volatil, comme dans le cas du formiate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de l'acétate d'éthyle, etc., on distille simplement le mélange d'alcool et d'acide organique, additionné de l'acide auxiliaire (2 à 4 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par rapport au poids de l'acide organique), dans un ballon muni d'un tube Vigreux lequel communique par un réfrigérant descendant au récipient refroidi ;

2<sup>o</sup> Lorsque l'éther n'est que peu volatil, et c'est le cas le plus général, le mélange ci-dessus est mis à l'ébullition durant 1 heure environ dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On voit se former ainsi deux couches, la supérieure constituée par l'éther, et l'inférieure qui est un mélange du catalyseur, d'eau et des éléments échappés à l'éthérification. L'éther est séparé par décantation, traité au carbonate de soude, séché au chlorure de calcium et distillé pour avoir l'éther pur.

Les éthers ainsi obtenus seront divisés en trois groupes :

- 1<sup>o</sup> Ethers issus d'un alcool et d'acides forméniques ;
- 2<sup>o</sup> Ethers issus d'un alcool et d'acides aromatiques ;
- 3<sup>o</sup> Ethers issus d'un cyclanol et d'acides forméniques et aromatiques.

## CHAPITRE II

### ÉTHERS ISSUS D'UN ALCOOL ET D'UN ACIDE FORMÉNIQUE <sup>(1)</sup>

#### § I. — ACIDES FORMÉNIQUES MONOBASIQUES

Nos expériences d'éthérification ont porté sur les acides suivants :

---

(1) SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, t. CLII, p. 1671.

- 1<sup>o</sup> Acides monobasiques complets, ex. :  $\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$  ;  
 2<sup>o</sup> Acides monobasiques substitués, ex. :  $\text{CH}^2\text{ClCO}^2\text{H}$  ;  
 3<sup>o</sup> Acides monobasiques non saturés, ex. :



Les acides expérimentés dans le premier groupe sont, avec le poids et le volume de leur molécule :

	Poids moléc.	Poids moléc.	Volume moléc.
		g.	cm <sup>3</sup>
Acide formique . . .	$\text{H} - \text{CO}^2\text{H}$	46	37,6
» acétique . . .	$\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$	60	55,5
» propionique . .	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$	74	74,6
» butyrique . . .	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$	88	91,7
» isobutyrique . .	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array}$	88	92,6
» isovalérique . .	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array}$	102	107,7

Par où l'on voit que si pour le poids de l'acide auxiliaire  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on prend la même fraction,  $1/20$  de la molécule de chacun de ces acides, la proportion de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  sera de 5 o/o vis-à-vis de tous ces acides organiques.

C'est là une limite maximum, car pour l'acide formique, par exemple, et l'acide acétique opposés à l'alcool éthylique, il suffit de les additionner de 2 et même de 1 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour avoir une éthérification aussi complète qu'avec 5 o/o.

Pour une molécule d'acide organique, nous avons employé le plus souvent 1 mol.  $1/2$ , parfois 1 ou  $2/3$  de molécule, mais sans jamais dépasser 2 molécules d'alcool.

Les alcools ainsi éthérifiés sont les suivants :

- Alcool méthylique,  
 » éthylique,  
 » propylique,  
 » isopropylique,

Alcool butylique,  
 » isobutylique,  
 » isoamylique,  
 » octylique secondaire.

Combinés avec les acides ci-dessus nommés, ils ont fourni 52 éthers-sels qui sont aujourd'hui livrés par l'industrie <sup>(1)</sup>.

Ces éthers étaient déjà connus, sauf les derniers, les éthers de l'alcool octylique secondaire, lesquels, si l'on en excepte l'acétate <sup>(2)</sup> ne paraissent pas avoir été décrits.

L'alcool octylique secondaire,  $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5.\text{CHOH} - \text{CH}^3$ , octanol-2-méthylhexylcarbinol se fait remarquer, comme nous l'avons dit dans la première partie, par la facilité avec laquelle il se transforme en octène en présence d'un déshydratant, et c'est peut-être ce qui avait empêché de préparer ses éthers. Nous avons éliminé à peu près totalement la formation de ce carbure en opérant comme nous le dirons pour les éthers hydrocycliques, c'est-à-dire en additionnant de 2 à 3 o/o d'acide sulfurique le mélange d'octanol-2 (1 mol.) et d'acide organique (1 mol. 1/2) et en maintenant ce mélange à une température qui ne dépassait pas 100°-110°.

Dans ces conditions nous avons obtenu, avec des rendements voisins de la théorie, les éthers suivants de l'octanol-2 :

	Ebull. corr. H = 744 mm.	Densité $D_4^{14}$
Formiate . . .	184°	0,8642
Acétate . . .	194°5	0,8626
Propionate . . .	211°5	0,8611
Butyrate . . .	227°5	0,8592
Isobutyrate . . .	220°	0,8554
Isovalérate . . .	236°5	0,8540

Nous avons également préparé le *phénylacétate d'octyle-2* qui s'altère lorsqu'on le distille à la pression ordinaire. Il

<sup>(1)</sup> Ces alcools se sont combinés dans les mêmes conditions et tout aussi facilement avec l'acide substitué  $\text{CH}^2\text{ClCO}^2\text{H}$  (chloracétique) et l'acide incomplet  $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$  (crotonique), pour donner les éthers correspondants.

<sup>(2)</sup> Bouis, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLIV, p. 135.



bout à 195° sous une pression de 35 mm. Sa densité  $D_4^{14} = 0,9503$ .

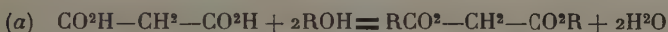
En comparant ces constantes à celles des éthers dérivés des mêmes acides et de l'octanol-1, on trouve, comme l'on devait s'y attendre, qu'elles leur sont assez régulièrement inférieures.

## § II. — ACIDES FORMÉNIQUES BIBASIQUES (1).

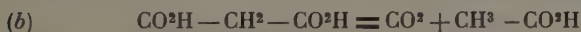
Les éthers que nous avons préparés avec ces acides sont :

Ethers maloniques,  
» succiniques,  
» oxaliques.

1. *Ethers maloniques*. — L'éthérification complète de l'acide malonique par les alcools monoatomiques ROH s'exprime par l'équation :



Conformément à cette équation, une molécule d'alcool éthylique et une demi-molécule d'acide malonique ont été mises à bouillir durant 1 heure, en l'absence de tout catalyseur, dans un appareil à reflux. A la température de 90°, où se faisait l'ébullition du mélange, nous avons constaté un dégagement de  $\text{CO}^2$  (8 cm<sup>3</sup> à la minute) provenant de la décomposition de l'acide malonique, selon l'équation :



En tenant compte de cette décomposition, nous avons trouvé, par le dosage de l'acide malonique resté libre, que l'éther malonique formé s'élevait aux 32 o/o du rendement théorique, avec 1 o/o d'acétate d'éthyle provenant du  $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$  de l'équation (b).

Dans une seconde série d'expériences, nous avons ajouté au mélange alcool-acide fait comme précédemment, 2 à

---

(1) SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, t. CLIII, p. 881 (1911).

3 g. 5 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  <sup>(1)</sup>. Le dégagement de  $\text{CO}^2$  n'a plus été que de 0 cm<sup>3</sup> 5 à la minute. Après 1 heure d'ébullition, tandis que l'acétate d'éthyle se trouvait réduit à 1/1.600, le malonate éthylique correspondait aux 67,5 o/o de la théorie ; il s'est élevé aux 82,4 o/o en doublant la dose d'alcool (2 molécules d'éthanol pour 1 demi-molécule d'acide malonique), la proportion d'acide sulfurique n'ayant pas changé.

L'action de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  comme catalyseur d'éthérification est incontestable, d'autant qu'en augmentant sa proportion, avec 18 g. au lieu de 2 ou 3 g. 5, nous n'avons pas obtenu de meilleurs rendements.

En remplaçant l'acide sulfurique par 10 g. de sulfate d'alumine anhydre ou de bisulfate de potassium, nous sommes arrivés sensiblement aux mêmes résultats.

Lorsqu'on veut recueillir le malonate d'éthyle, il faut, après avoir expulsé l'alcool, soumettre le résidu à des lavages à l'eau et à un carbonate alcalin, qui entraînent une bonne partie de l'éther en raison de sa solubilité. Il en est de même pour le malonate de méthyle. Aussi la quantité d'éther recueillie dans ces deux cas n'est guère que la moitié de celle qu'indiquerait le dosage de l'acide malonique resté libre.

A mesure que le poids moléculaire de l'alcool forménique opposé à l'acide malonique augmente, la solubilité de l'éther correspondant diminue. De là vient que les préparations des malonates d'éthyle et de méthyle fournissent un liquide absolument homogène, sans ligne de séparation, tandis que pour le malonate de propyle, on constate, dès le début de sa préparation, la formation d'une couche aqueuse qui se fait au-dessous de la portion éthérifiée et qui s'en sépare nettement. Cette couche aqueuse va en augmentant de l'alcool propylique à l'alcool isoamylique, et les rendements en éther

---

<sup>(1)</sup> C'est-à-dire par rapport à la molécule d'acide malonique environ 1/20<sup>e</sup> de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et 1/40<sup>e</sup> par rapport à chacune de ses basicités. Soit 5 et 2,5 o/o.

deviennent de plus en plus avantageux. C'est ainsi qu'en opposant à une demi-molécule d'acide malonique 2 molécules de différents alcools, nous avons recueilli les quantités suivantes d'éthers, rapportées à 100, rendement théorique :

	Pour 100
	—
Malonate de méthyle . . . .	28,5
» d'éthyle . . . .	32,6
» de propyle. . . .	62,4
» d'isobutyle . . . .	75,4
» d'isoamyle. . . .	85,6

Avec les malonates de propyle et d'isobutyle, les quantités d'éthér recueillies sont voisines de celles qu'indique le dosage de l'acide malonique resté libre. Ces deux valeurs sont identiques dans le cas du malonate d'isoamyle.

On arrive donc par ce procédé à une préparation des éthers maloniques d'autant plus avantageuse que les alcools forméniques employés ont un poids moléculaire plus élevé. Les éthers qui vont suivre se prêtent à la même observation.

*Ethers oxaliques.* — En opérant avec 2 molécules de différents alcools forméniques pour 1 demi-molécule d'acide oxalique et dans les mêmes conditions que pour les malonates, les quantités recueillies après purification ont été par rapport à la théorie :

	Pour 100
	—
Oxalate d'éthyle. . . . .	28
» d'isobutyle . . . .	78
» d'isoamyle . . . .	97

*Ethers succiniques.* — En suivant toujours le même mode opératoire, nous avons recueilli par rapport au rendement théorique en éthers purs :

	Pour 100
	—
Succinate d'éthyle . . . .	30,0
» de propyle . . . .	75,5
» d'isoamyle . . . .	96,2

Avec le sulfate d'alumine et le bisulfate de potassium les rendements sont un peu moins forts.

Ici encore comme pour le malonate et l'oxalate correspondants, le succinate d'éthyle pur recueilli n'est qu'une portion assez faible de celui qui s'est formé et dont la proportion s'élève aux 80 o/o de la théorie.

C'est à ce dernier chiffre (79,9) que sont arrivés Fischer et Speier pour le rendement en succinate d'éthyle en chauffant durant 4 heures :

Acide succinique, 10 g. ; Ethanol, 40 g. ;  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , 4 g. ;

ou en rapportant à la demi-molécule d'acide succinique :

Acide succinique, 59 g. ; Ethanol, 236 g. ou 5 mol. 2 ;

$\text{SO}^4\text{H}^2$ , 23 g. 6 ;

tandis que nous avons chauffé seulement durant 1 heure :

Acide succinique, 59 g. ; Ethanol, 92 g. ;  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , 2 à 3 g.

Après cela, on se demande comment on a pu trouver que notre procédé n'était qu'une répétition de celui des deux chimistes allemands. Le succinate d'éthyle est d'ailleurs le seul éther issu d'un acide forménique complet bibasique qu'ils aient préparé, et l'on doit se rappeler que toutes leurs éthérifications ont été faites avec les alcools éthylique et méthylique. Il eût été intéressant de voir comment leur technique se comportait avec d'autres alcools ; mais comme ils l'ont dit eux-mêmes, leurs recherches n'allaient qu'à donner d'utiles indications.

### § III. — RÔLE DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LA FORMATION DES ÉTHERS-SELS

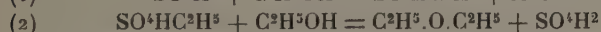
I. — Nous avons vu que, d'après Berthelot, le rôle d'un acide auxiliaire, acide chlorhydrique ou acide sulfurique, consistait à former des hydrates, cette formation ayant pour effet : 1° de soustraire l'eau provenant de l'éthérification au

jeu des équilibres étherés ; 2° de fournir la chaleur nécessaire pour la combinaison, par elle-même endothermique, de l'alcool et de l'acide organique.

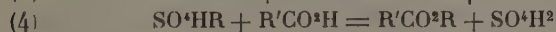
On avait bien songé à appliquer à la formation des éthers-sels l'interprétation donnée par Williamson pour les éthers-oxydes, mais une pareille hypothèse semblait en désaccord avec les expériences thermiques de Berthelot. Par ailleurs, en raison des fortes doses d'acides auxiliaires que l'on employait, la théorie de ce chimiste paraissait devoir s'imposer.

On a vu que dans nos expériences ces doses d'acide auxiliaire sont tellement réduites que le rôle de cet acide comme déshydratant est à peu près négligeable. On est donc obligé de chercher son influence dans une action purement catalytique, telle que sa combinaison avec les alcools pour former des composés instables, se renouvelant au fur et à mesure de leur destruction selon le mécanisme de Williamson.

Dans cette destruction, lorsqu'il s'agit des éthers-oxydes, ce serait l'acide sulfurique lui-même, d'après Williamson, qui serait régénéré, après avoir formé l'acide éthylsulfurique, d'après les équations :

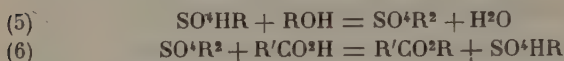


Il semble que la formation des éthers-sels pourrait se représenter par des équations semblables, sauf à remplacer dans la seconde l'alcool ROH par l'acide  $\text{R}'\text{CO}^2\text{H}$  :



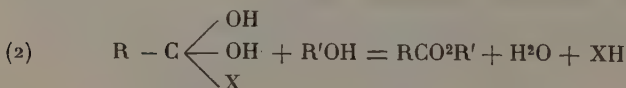
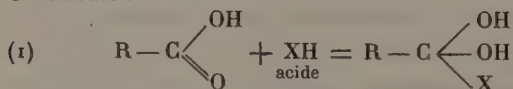
Mais, comme on l'a fait remarquer dans la première partie de ce travail, si ces dernières équations peuvent s'admettre pour des réactions qui exigent des températures où  $\text{SO}^4\text{HR}$  se détruit, il semble que pour les températures plus basses où ce sulfate acide est stable — et c'est le cas de la formation des éthers-sels et de beaucoup d'éthers-oxydes — il vaut mieux faire de  $\text{SO}^4\text{HR}$  le pivot de la réaction pour

passer de lui au sulfate neutre et de là à l'éther-sel, comme dans les équations suivantes où  $\text{SO}^+\text{HR}$  une fois formé devient le véritable catalyseur :



II. — Cette action catalytique de l'acide sulfurique s'est trouvée confirmée par les intéressantes recherches de M. Bodroux qui a obtenu des rendements en acétate d'éthyle allant jusqu'aux 88 et 92 o/o de la théorie, en éthérifiant le mélange d'éthanol (70 cm<sup>3</sup>) et d'acide acétique (50 cm<sup>3</sup>) avec 2 et 5 cm<sup>3</sup> des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, dilués dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Il a répété avec succès l'expérience pour l'éthérification des acides formique et propionique <sup>(1)</sup>. Il est évident que des acides auxiliaires aussi dilués ne sauraient intervenir en absorbant l'eau pour former des hydrates, et que dès lors c'est à une action catalytique produisant des composés temporaires instables qu'il faut attribuer l'éthérification.

Pour M. Bodroux, la combinaison temporaire de l'acide auxiliaire HX se ferait non pas avec l'alcool mais avec l'acide organique considéré comme l'anhydride d'une carbérine. On aurait :



On expliquerait de la sorte l'éthérification des solutions étendues surtout avec HCl, car avec  $\text{SO}^+\text{H}^2$  M. Bodroux admet que la formation d'un éther *sulfurique* se justifie dans le cas des composés organiques non additionnés d'eau et pourrait peut-être se défendre lorsqu'ils sont dilués.

<sup>(1)</sup> BODROUX, *C. R.*, t. CLVI, p. 1079 et t. CLVII, pp. 938 et 10428 (1913).



## CHAPITRE III

ÉTHERS ISSUS D'UN ALCOOL ET D'UN ACIDE  
AROMATIQUE <sup>(1)</sup>

Après l'éthérification des acides forméniques nous avons songé à appliquer le même procédé catalytique au mélange d'alcools et d'acides aromatiques, en commençant par l'acide le plus simple, l'acide benzoïque.

Un mélange d'acide benzoïque (0 mol. 5 = 61 g.) et d'alcool éthylique (1 mol. = 60 cm<sup>3</sup>) a été additionné de 4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique <sup>(2)</sup> et mis à bouillir dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant. Après 3 heures d'ébullition, la quantité d'éther benzoïque correspondait aux 40 o/o de la théorie.

Toujours avec 4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique, un mélange identique d'acide benzoïque et d'alcool mis à bouillir pendant 6 heures a donné, en éther, 46 o/o de la théorie, ce qui paraissait être la limite pour cette proportion de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique, le même mélange porté à l'ébullition n'a pas tardé à se séparer en deux couches (éther et eau), et après 40 minutes, nous avons recueilli, en benzoate d'éthyle, les 75,5 o/o de la théorie.

Enfin, avec 15 cm<sup>3</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, pour un mélange semblable, il a suffi de 20 minutes d'ébullition pour obtenir en éther les 82 o/o du rendement théorique.

L'éthérification de l'acide benzoïque par l'alcool propylique se prête aux mêmes constatations.

Une demi-molécule d'acide benzoïque mêlée à 1 molécule de propanol a donné les résultats suivants :

---

(1) SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, t. CLII, p. 1855.

(2) Nous avons constaté tout d'abord que sans acide sulfurique et après 3 heures de chauffage, l'éthérification de l'acide benzoïque était insignifiante.



Avec 4 cm<sup>3</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> pas de couches séparées après 3 heures d'ébullition ;

Avec 10 cm<sup>3</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> les deux couches inférieure aqueuse, et supérieure éther, se forment et après 1 heure on recueille 76 o/o du rendement théorique en benzoate de propyle ;

Avec 15 cm<sup>3</sup>, les deux couches apparaissent très vite et après 1 heure le rendement en éther est de 84 o/o.

Ici donc, contrairement à ce qui se passe avec les acides forméniques, la proportion d'éther et la rapidité de sa formation augmentent avec la dose d'acide sulfurique. Celui-ci, par conséquent, n'agit plus simplement à la façon d'un catalyseur, et l'on est amené à trouver, avec Berthelot, dans ses combinaisons hydratées, la cause principale de son action.

S'il en est ainsi, un catalyseur qui a peu d'affinité pour l'eau ne produira que de faibles quantités de benzoate d'éthyle. C'est le cas du bisulfate de potassium et du sulfate hydraté d'alumine. Le mélange d'acide benzoïque (0 mol. 5) et d'alcool à 94° (1 mol.) mis à bouillir durant 3 heures avec 25 g. de bisulfate de potassium, n'a donné lieu qu'à une très faible éthérification, car l'acide benzoïque s'est solidifié en masse par refroidissement. Ce n'est qu'après avoir bouilli encore pendant 4 heures que les deux couches ont nettement apparu et que le mélange refroidi s'est conservé liquide. Il renfermait en éther benzoïque les 30 o/o de la théorie. Bien qu'assez faible, l'influence du bisulfate de potassium paraît s'exercer, car après le même temps d'ébullition, en présence de 35 g. de sulfate hydraté d'alumine, le mélange alcool-acide s'est solidifié en entier en se refroidissant.

Avec le sulfate d'alumine anhydre, au contraire, on obtient après 7 heures d'ébullition du mélange, en présence de 25 g. de ce sel, les 59 o/o du rendement théorique en benzoate d'éthyle, ce qui semble ne pouvoir s'expliquer que par la formation d'un hydrate, étant donnée l'inactivité du sulfate d'alumine lorsqu'il est déjà hydraté.

Il en résulte que le meilleur auxiliaire pour l'éthérification

de l'acide benzoïque est l'acide sulfurique, et, c'est avec cet acide, employé à la dose de 18 g. à 25 g. par rapport à la demi-molécule, ou 30 à 40 o/o par rapport au poids de l'acide organique, que nous avons préparé les éthers suivants :

Benzoate de méthyle (1),

- » d'éthyle,
- » de propyle,
- » d'isopropyle,
- » de butyle,
- » d'isobutyle,
- » d'amyle (iso).

On pouvait supposer que dans leur éthérification les homologues de l'acide benzoïque se comporteraient comme lui vis-à-vis des mêmes catalyseurs ; que l'acide phénylacétique, par exemple, opposé à l'alcool éthylique, s'éthérifierait mal avec le bisulfate de potassium ou le sulfate anhydre d'alumine, et qu'avec l'acide sulfurique il réclamerait une quantité assez importante de cet acide.

Il n'en est pas ainsi.

L'acide phénylacétique  $C^6H^5 - CH^2 - CO^2H$ , se comporte dans son éthérification, non pas comme l'acide benzoïque, mais comme l'acide acétique. Avec 2 cm<sup>3</sup> et même 1 cm<sup>3</sup> 5 d'acide sulfurique pour un mélange d'acide phénylacétique (0 mol. 5) et d'alcool à 95° (1 mol.) chauffé dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant, on voit, après quelques minutes d'ébullition, le liquide se séparer en deux couches et l'on obtient, en phénylacétate d'éthyle, les 88 o/o de la théorie, qui se réduisent à 76,5 o/o avec le bisulfate de potassium (10 g.) et à 60,5 o/o avec le sulfate d'alumine anhydre (10 g.).

L'acide phénylpropionique  $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$  se

---

(1) Dans toutes ces préparations, on a forcé la dose d'alcool dont on a employé 1 molécule pour 0 mol. 5 d'acide afin de mieux dissoudre ce dernier. Il en a été de même pour l'éthérification des autres acides aromatiques.

comporte comme l'acide phénylacétique, et fournit, dans les mêmes conditions, en phénylpropionate lès 92 o/o du rendement théorique.

De telle sorte que dans des mélanges renfermant, pour 1 molécule d'alcool, 1/2 molécule d'acide, soit phénylacétique, soit phénylpropionique et additionnés d'acide sulfurique dans la proportion de 3 à 5 g. pour 100 par rapport à l'acide organique, comme dans le cas des acides forméniques, on prépare aujourd'hui couramment les éthers :

Phénylacétates	{	de méthyle,
et		d'éthyle,
phénylpropionates		de propyle,
		d'isopropyle,
		de butyle,
		d'isobutyle,
	d'amyle.	

Cette proportion d'acide sulfurique (3 à 5 o/o) est également celle qui convient à la préparation des :

Cinnamate	de méthyle,
»	d'éthyle,
»	de propyle,
»	d'isopropyle,
»	de butyle,
»	d'isobutyle,
»	d'amyle.

Par contre, les acides *toluïques*  $C^6H^4 \begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CO^2H \end{matrix}$  rentrent

dans le cas de l'acide benzoïque.

Dans un mélange d'acide o-toluïque (0 mol. 5) et d'alcool éthylique à 95° (1 mol.), 10 g. d'acide sulfurique ne produisent après 4 heures d'ébullition que 40 o/o d'o-toluate d'éthyle, par rapport au rendement théorique, tandis qu'avec 35 g. de  $SO^4H^2$  on obtient après 1 heure d'ébullition, une quantité de cet éther correspondant aux 80 o/o de la théorie.

De même avec l'acide salicylique  $C^6H^4 \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow CO^2H \end{matrix}$  (0 mol. 5)

et l'alcool à 95° (1 mol.), il faut employer 35 g. de  $SO^4H^2$  pour avoir, après 1 heure d'ébullition, en salicylate d'éthyle, les 85 o/o du rendement théorique.

Pour l'acide salicylique et les acides toluïques, comme pour l'acide benzoïque, le bisulfate de potassium ne donne que des rendements médiocres.

C'est donc en prenant comme auxiliaire  $SO^4H^2$  dans la proportion de 50 o/o du poids de l'acide organique que nous préparons les éthers suivants :

## Toluates ortho-méta-para

—  
de méthyle,  
d'éthyle,  
de propyle,  
d'isopropyle,  
de butyle,  
d'isobutyle,  
d'amyle.

## Salicylates

—  
de méthyle,  
de propyle,  
d'isopropyle,  
d'amyle.

L'acide orthophtalique  $C^6H^4 \begin{matrix} \nearrow CO^2H_1 \\ \searrow CO^2H_2 \end{matrix}$  bibasique s'éthérifie

également en employant de  $SO^4H^2$  non pas les 3 à 5 g. pour 100, mais les 25 à 30 o/o du poids de l'acide phthalique. C'est ainsi que nous avons préparé les :

## Phtalates de méthyle,

» d'éthyle,  
» de propyle,  
» d'isopropyle,  
» de butyle,  
» d'isobutyle,  
» d'amyle.

Il résulte de ce qui précède qu'au point de vue de l'influence qu'exercent sur leur éthérification l'acide sulfurique,

le sulfate d'alumine et le bisulfate de potassium, les acides aromatiques se divisent en deux classes :-

1<sup>o</sup> Pour ceux dont le carboxyle est rattaché directement au noyau benzénique, tels que les acides benzoïque, toluïque, salicylique, orthophtalique, c'est principalement la formation d'hydrates qui favoriserait l'éthérification, selon la théorie de Berthelot ;

2<sup>o</sup> Pour ceux, au contraire, dont le carboxyle est séparé du noyau aromatique par des chaînons forméniques, tels que les acides phénylacétique, phénylpropionique, la production de ces hydrates n'entre guère en ligne de compte, et c'est dans les combinaisons temporaires que forment avec l'alcool les corps précités, jouant le rôle de catalyseurs, qu'il faudra chercher l'influence qu'ils exercent sur l'éthérification de cette seconde classe d'acides aromatiques.

On a contesté cette distinction, on a dit qu'elle ne saurait être admise et que la différence entre les acides forméniques ou analogues et l'acide benzoïque, c'est que l'accélération d'éthérification procurée par l'acide auxiliaire est bien plus grande pour les premiers.

On est donc d'accord avec nous pour reconnaître entre ces deux sortes d'acides une différence au point de vue de l'éthérification. Mais là où nous ne nous accordons pas du tout, c'est lorsque notre contradicteur semble admettre qu'il n'y a qu'une question de temps et qu'à la longue, avec une faible dose de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on arriverait à la même limite d'éthérification de l'acide benzoïque qu'avec de fortes doses de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , dans un temps plus court.

Nous avons déjà dit qu'avec 4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique le mélange d'acide benzoïque (0 mol. 5) et d'éthanol (1 mol.) avait donné en éther :

Après 3 heures d'ébullition : 40 o/o de la théorie.

Après 6 heures d'ébullition : 46 o/o de la théorie.

Il s'agit ici d'un éther benzoïque purifié et distillant en entier à 210<sup>o</sup>-212<sup>o</sup>.

Or après 12 heures d'ébullition le même mélange (alcool-acide benzoïque avec 4 cm<sup>3</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>) a donné exactement en éther purifié recueilli les 46 o/o de la théorie.

Ce qui montre qu'il serait absolument inutile de prolonger l'opération.

Si l'on veut bien se rappeler qu'avec 3 à 5 g. pour 100 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par rapport aux acides phénylacétique et phénylpropionique on obtient en moins d'une heure, en éther éthylique correspondant, les 88 et 92 o/o du rendement théorique ; qu'on n'arrive à ce résultat avec l'acide benzoïque qu'en employant de 30 à 40 g. pour 100 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, il faut bien convenir que, dans ce dernier cas, l'acide sulfurique opère selon un autre mécanisme et qu'il intervient surtout, sinon totalement, comme déshydratant.

Ces conclusions sont absolument d'accord avec les résultats obtenus par M. Bodroux dans ses expériences d'éthérification au moyen des acides minéraux dilués. Alors qu'il a servi à préparer très rapidement le phénylacétate d'éthyle avec de bons rendements, son procédé appliqué aux acides benzoïque et salicylique n'a pas été simplement « moins avantageux » comme le dit notre contradicteur, mais selon M. Bodroux, n'a donné aucun résultat<sup>(1)</sup>.

## CHAPITRE V

### ÉTHÉRIFICATION DE LA GLYCÉRINE EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS <sup>(2)</sup>

Nous avons exposé les résultats obtenus dans l'éthérification des alcools *monoatomiques* par les acides organiques sous l'influence catalytique du bisulfate de potassium, du sulfate anhydre et de l'acide sulfurique, ce dernier catalyseur s'étant montré plus actif que les autres. Il était naturel d'étendre ces recherches aux alcools *polyatomiques* ; nous

---

<sup>(1)</sup> BODROUX, *C. R.*, t. CLVII, p. 940.

<sup>(2)</sup> J.-B. SENDERENS et J. ABOULENC, *C. R.*, t. CLVIII, p. 581.



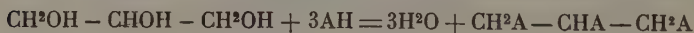
avons donc étudié l'éthérification de la glycérine qui est le triol le plus simple et le plus important.

En dehors des corps gras, on connaît de nombreux éthers de la glycérine formés par les acides organiques : formines, acétines, butyriques, etc. ; leur mode général de préparation consiste à chauffer, durant plusieurs heures, la glycérine avec un excès plus ou moins grand mais toujours considérable d'acide organique ou de son anhydride.

On avait songé à favoriser la réaction en introduisant des corps déshydratants, tels que : le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, l'acétate de soude fondu, le bisulfate de potasse. Pelouze et Gélis avaient obtenu la tributyrine en chauffant un mélange d'acide butyrique, de glycérine et d'acide sulfurique <sup>(1)</sup>. Plus récemment, Böttinger a préparé la triacétine par un chauffage prolongé de 40 parties de glycérine et de 60 parties d'anhydride acétique avec 100 parties de bisulfate de potasse <sup>(2)</sup>.

D'après les observations faites par l'un de nous dans la préparation de l'acroléine <sup>(3)</sup>, l'influence du bisulfate de potasse, dans l'expérience de Böttinger, pouvait être plutôt catalytique que simplement déshydratante ; nous avons donc essayé tout d'abord, dans l'éthérification de la glycérine, l'action catalytique du bisulfate de potasse.

Une molécule de glycérine, pour être éthérifiée complètement, exigeant 3 molécules d'acide monobasique selon l'équation :



nous avons opéré avec le mélange suivant :

Glycérine (à 26°), 1 molécule . . . .	100 g. <sup>(4)</sup>
Acide acétique cristallisé, 3 molécules .	180 g.

<sup>(1)</sup> PELOUZE et GÉLIS, *Ann. Chem. et Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. X, p. 455.

<sup>(2)</sup> BÖTTINGER, *Ann. Chem.*, t. CCLXIII, p. 529.

<sup>(3)</sup> J.-B. SENDERENS, *C. R.*, t. CLI, p. 530 et voir la I<sup>re</sup> partie de ce travail.

<sup>(4)</sup> Les 100 g. de glycérine à 26° correspondent sensiblement à 92 g. molécule de la glycérine.



Ce mélange mis à bouillir seul, durant 1 heure, a eu 24 g. d'acide acétique éthérifié, soit  $\frac{2}{5}$  de molécule.

On a refait l'expérience, avec un mélange identique, en y ajoutant 15 g. de bisulfate de potasse, soit environ 5 o/o du mélange (glycérine + acide). La proportion d'acide acétique éthérifié s'est élevée à 72 g. 5, ce qui correspond à 1 mol.  $\frac{1}{5}$ .

L'influence catalytique était manifeste. Malheureusement, le bisulfate de potasse qui se dissout à chaud dans le mélange, se dépose par refroidissement en formant une bouillie qui se prend en masse et rend difficile la séparation de l'éther formé.

Nous avons donc remplacé le bisulfate de potasse par le sulfate d'alumine anhydre qui, à une dose moindre (2 o/o du mélange glycérine et acide) a fourni, dans 1 heure, une éthérification plus avancée que le bisulfate, puisqu'elle correspondait à 79 g. 8 d'acide acétique éthérifié ou 1 mol.  $\frac{1}{3}$ .

Les résultats ont été encore meilleurs en prenant, comme catalyseur, l'acide sulfurique (1 o/o) avec lequel, toujours après 1 heure d'ébullition, le même mélange de glycérine (1 mol.) et d'acide acétique (3 mol.) a donné 88 g. 5 ou sensiblement 1 mol.  $\frac{1}{2}$  d'acide acétique éthérifié.

En faisant varier les quantités d'acide acétique pour une même quantité de glycérine (1 mol.), nous avons obtenu, après 1 heure d'ébullition, les résultats suivants :

	Acide acétique	
	employé	éthérifié
Sans catalyseur . .	180 g. = 3 mol.	24 g. 5 = $\frac{2}{5}$ mol.
Bisulfate de potasse, 5 o/o. . . . .	180 g. = 3 mol.	72 g. 5 = 1 mol. $\frac{1}{5}$
Sulfate d'alumine an- hydre, 2 o/o . .	180 g. = 3 mol.	79 g. 8 = 1 mol. $\frac{1}{3}$
Sulfate d'alumine an- hydre, 2 o/o . .	360 g. = 6 mol.	92 g. 8 = 1 mol. $\frac{1}{2}$
Sulfate d'alumine an- hydre, 2 o/o . .	720 g. = 12 mol.	119 g. 5 = 2 mol.

		Acide acétique	
		employé	éthérifié
Acide sulfurique,			
1 o/o. . . . .	180 g. = 3 mol.	88 g. 5 = 1 mol. 1/2	
Acide sulfurique,			
1 o/o. . . . .	360 g. = 6 mol.	140 g. 6 = 2 mol. 1/2	
Acide sulfurique,			
1 o/o. . . . .	720 g. = 12 mol.	179 g. 4 = 3 mol.	

Par où l'on voit qu'avec 12 molécules d'acide acétique, c'est-à-dire 4 fois la quantité théorique, en présence de 1 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on obtient, après 1 heure d'ébullition, la transformation de 1 molécule de glycérine en triacétine.

Pourrait-on arriver à cette transformation totale avec 6 molécules ou même 3 molécules d'acide acétique, en prolongeant l'ébullition? Nous avons, dans ce but, mis à bouillir, durant 6 heures, deux mélanges renfermant chacun 1 molécule de glycérine et 3 molécules d'acide acétique, qui ont donné :

	Acide acétique éthérifié
Mélange sans catalyseur. . . .	51 g. 8
Mélange avec 1 o/o de $\text{SO}^4\text{H}^2$ . .	90 g. 6

D'où il résulte que dans le mélange sans catalyseur, l'acide acétique éthérifié après 6 heures d'ébullition a été de 51 g. 8 au lieu de 24 g. 5 produits dans 1 heure, tandis qu'au contraire en présence de 1 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , l'éthérification est restée sensiblement la même après 6 heures (90 g. 6) qu'après 1 heure d'ébullition (88 g. 5). On peut en conclure que, sous l'influence du catalyseur, après 1 heure d'ébullition, la limite d'éthérification est atteinte.

Il ne semble pas d'ailleurs qu'il y ait avantage à augmenter les doses employées de catalyseur; c'est ainsi que, pour le sulfate d'alumine, par exemple, la quantité d'acide acétique éthérifié, en présence de 10 o/o de ce catalyseur, n'a guère varié lorsqu'on a réduit sa proportion à 5 et même à 2 o/o du mélange (glycérine + acide acétique).

Les réactions catalytiques observées dans l'éthérification de la glycérine par l'acide acétique se sont retrouvées avec les acides butyrique, isobutyrique et isovalérique auxquels se sont bornées nos recherches.

Soit par exemple l'*acide butyrique*.

La tributyrine serait fournie par la combinaison de 3 molécules d'acide butyrique ou  $88 \times 3 = 264$  g., avec 1 molécule de glycérine, 92 g. ou 100 g. environ de glycérine à 26°.

Ce mélange porté seul à l'ébullition, durant 1 heure, fournit 38 g. d'acide butyrique éthérifié ou sensiblement les  $\frac{2}{5}$  de la molécule de cet acide.

En additionnant le mélange des catalyseurs  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (1 o/o) ou sulfate d'alumine (2 o/o), on a après 1 heure d'ébullition :

	Acide butyrique	
	employé	éthérifié
Acide sulfurique à 1 o/o . . . . .	264 g. = 3 mol.	114 g. = 1 mol. $\frac{1}{3}$
Acide sulfurique à 1 o/o . . . . .	528 g. = 6 mol.	156 g. = 1 mol. $\frac{3}{4}$
Acide sulfurique à 1 o/o . . . . .	1.156 g. = 12 mol.	224 g. = 2 mol. $\frac{1}{2}$
Sulfate d'alumine anhydre . . . .	264 g. = 3 mol.	104 g. = 1 mol. $\frac{1}{5}$
Sulfate d'alumine anhydre . . . .	528 g. = 6 mol.	132 g. = 1 mol. $\frac{1}{2}$
Sulfate d'alumine anhydre . . . .	1.156 g. = 12 mol.	180 g. = 2 mol.

L'*acide isovalérique* (poids de 3 moléc. =  $102 \times 3 = 306$ ) chauffé 1 heure à l'ébullition avec une molécule de glycérine en présence des catalyseurs précédents a donné comme résultats :

	Acide isovalérique	
	employé	éthérifié
Avec $\text{SO}^4\text{H}^2$ , 2 o/o . . . .	306 g. = 3 mol.	120 g. = 1 mol. $\frac{1}{5}$
Avec $\text{SO}^4\text{H}^2$ , 2 o/o . . . .	612 g. = 6 mol.	170 g. = 1 mol. $\frac{2}{3}$
Sulfate d'alumine anhydre . . . .	306 g. = 3 mol.	68 g. = $\frac{3}{4}$ mol.
Sulfate d'alumine anhydre . . . .	1.224 g. = 12 mol.	152 g. = 1 mol. $\frac{1}{2}$

Comme on vient de le voir, le sens général de ces réactions catalytiques reste le même, mais à mesure que le poids moléculaire de l'acide augmente, l'éthérification devient moins satisfaisante, et, au point de vue pratique, présente moins d'intérêt. \*

## CHAPITRE V

### PRÉPARATION CATALYTIQUE PAR VOIE HUMIDE DES ÉTHERS ISSUS DES CYCLANOLS ET DES ACIDES ORGANIQUES <sup>(1)</sup>

Nous avons exposé une méthode de préparation des éthers-sels dérivés des alcools forméniques et des acides organiques, consistant à soumettre le mélange bouillant d'alcool et d'acide à l'influence catalytique du sulfate d'alumine anhydre, du bisulfate de potassium et de l'acide sulfurique. Les meilleurs résultats ayant été fournis par l'acide sulfurique, c'est avec cet acide que nous avons songé à éthérifier les mélanges de cyclanols et d'acides organiques.

Nous avons prévu que cette éthérification pourrait offrir des difficultés. L'un de nous, en effet, avait montré que les cyclanols mis à bouillir avec 3 à 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , se transformaient totalement en cyclènes <sup>(2)</sup>. Il y avait dès lors tout lieu de croire que la même transformation s'effectuerait, au moins partiellement, en présence des acides organiques.

Par ailleurs, nous avons reconnu que les éthers des cyclohexanols se décomposaient eux-mêmes à l'ébullition, sous l'influence de l'acide sulfurique agissant comme catalyseur. L'acétate de méta-méthylcyclohexyle, par exemple, additionné de 3 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et mis à bouillir durant 1 heure, dans un appareil à reflux, est transformé pour près de 1/4 en méthylcyclohexène et acide acétique.

---

<sup>(1)</sup> J.-B. SENDERENS et J. ABOULENC, *C. R.*, t. CLV, p. 168.

<sup>(2)</sup> J.-B. SENDERENS, *C. R.*, t. CLIV, p. 1168.

Il fallait donc s'attendre à ce que, dans l'action catalytique de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  sur le mélange bouillant de cyclanol et d'acide organique, l'éther-sel, s'il parvenait à se former, serait accompagné d'une proportion considérable de cyclène.

C'est en effet ce que nous avons constaté en faisant bouillir pendant 30 minutes, dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant un mélange de cyclohexanol (1 mol.) et d'acide acétique cristallisable (2 mol.) <sup>(1)</sup>, additionné de 3 o/o, en volume, de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Le cyclohexanol avait disparu, mais il s'était formé, en même temps que de l'acétate de cyclohexyle, une proportion de cyclohexène qui s'élevait aux 30 o/o environ du cyclohexanol employé.

Les trois méthylcyclohexanols ont donné, avec l'acide acétique, des résultats semblables, que nous avons encore retrouvés en remplaçant, vis-à-vis de ces alcools, l'acide acétique par ses homologues supérieurs.

Nous avons essayé de réduire la dose de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 2 et 1 o/o; mais, s'il y avait moins de cyclènes, les rendements en éthers étaient bien moins satisfaisants qu'avec 3 et 4 o/o de catalyseur.

Il semblait donc, d'après ces expériences, que notre méthode d'éthérification, qui réussit si bien avec les alcools de la série grasse et aromatique, serait, vis-à-vis des cyclanols, d'une application peu pratique. En réalité, il n'y avait qu'une légère modification à apporter au mode opératoire, et c'est l'acide formique que nous n'avons pas encore essayé, qui nous apprend dans quelles conditions les cyclanols devaient s'éthérifier.

Lorsque, à 1 molécule de cyclohexanol on ajoute 2 molécules d'acide formique du commerce titrant 98,5 o/o, et qu'après avoir agité le mélange on l'abandonne à la température ordinaire, il reste absolument limpide, du moins pendant quelques heures. Mais, si l'on ajoute à ce mélange 3 à 4 o/o, en

---

(1) Avec 1 molécule d'acide organique, l'éthérification des cyclanols, en présence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , est très incomplète.

volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , il se trouble aussitôt et se sépare rapidement en deux couches, dont la supérieure est constituée par du formiate de cyclohexyle mêlé d'acide formique qu'il sera très facile d'éliminer, mais sans cyclohexène.

De même pour les mélanges des trois méthylcyclohexanols et d'acide formique, l'addition de 3 à 4 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  les éthérifie à froid, instantanément et en totalité, sans production de méthylcyclohexène.

On pouvait conclure des résultats fournis par l'acide formique que l'éthérification des cyclanols par les homologues de cet acide, en présence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , devait se produire et être totale à des températures bien inférieures à celles où les cyclohexènes commencent à se former, et que, par conséquent, on éviterait la production de ces derniers carbures en chauffant aussi bas que possible les mélanges de cyclanol et d'acide, au lieu de les porter à l'ébullition, selon la technique habituelle de notre procédé.

En opérant tout d'abord à la température ordinaire, nous avons constaté que les mélanges des cyclanols (1 mol.) avec 2 molécules des acides acétique et propionique en présence de 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  avaient laissé déposer, après 24 heures, une couche aqueuse qui indiquait une éthérification d'environ 40 o/o du cyclanol pour le premier acide, et de 25 o/o pour le second.

Dans le même temps et les mêmes conditions, l'éthérification était beaucoup moins avancée pour les mélanges des cyclanols avec les acides butyrique, isobutyrique, isovalérique, car il n'y avait pas de couches superposées dans ces mélanges qui étaient restés limpides.

Après quelques tâtonnements, il nous a paru que la température de 100° était la plus favorable à l'éthérification des mélanges précédents, la dose de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  étant, en volume, de 3 o/o par rapport au volume total du mélange cyclanol-acide, et ne devant pas dépasser 4 o/o sous peine d'avoir, en quantité notable des produits de destruction. Avec ces doses



de catalyseur, et en se maintenant, durant 1 heure, à 100°-110°, la production de cyclènes est négligeable, et l'on obtient pratiquement, en éther cyclique chimiquement pur, les 90 0/0 du rendement théorique par rapport au cyclanol employé.

Jusqu'ici les cyclanols étaient éthérifiés, soit avec les chlorures d'acides qui donnaient des produits assez complexes, soit avec les anhydrides dont la réaction, pour être à peu près totale, exigeait un chauffage d'au moins une vingtaine d'heures. On s'explique qu'il ne soit pas question de cette éthérification dans les expériences de Fischer et Speier, étant donné qu'ils n'opéraient qu'avec les alcools éthylique et méthylique et qu'au moment de leurs recherches les cyclanols étaient difficilement obtenus et n'entraient pas encore dans la pratique des laboratoires. Ce que l'on s'explique moins c'est que l'auteur qui nous a accusés bien gratuitement d'ignorer les recherches de Fischer et Speier et qui était très au courant des nôtres, après s'être étendu sur les résultats obtenus par les deux chimistes allemands, ne fasse pas la moindre mention de l'éthérification des cyclanols par notre procédé que, vis-à-vis de cette classe d'éthers, il n'aurait pas manqué de reconnaître nouveau ou du moins avantageux. On va voir, en effet, que dans les applications que nous en avons faites, il nous a conduit à la préparation de plusieurs éthers non encore décrits et à la rectification des constantes physiques pour un certain nombre d'éthers déjà connus.

## CHAPITRE VI

### ÉTHERS-SELS DÉRIVÉS DES CYCLANOLS ET DES ACIDES FORMÉNIQUES <sup>(1)</sup>

On a vu précédemment que ces éthers se préparaient en maintenant durant 1 heure, à 100°-110°, le mélange de

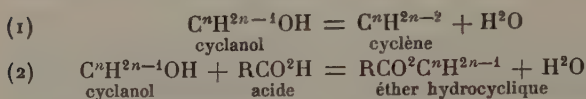
---

(1) SENDERENS et ABOULENC, *(C. R., t. CLV, p. 112.*



cyclanol (1 mol.) et d'acide (2 mol.) en présence de 3 à 4 o/o en volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

A cette température de  $100^0-110^0$ , des deux réactions possibles :



C'est la seconde qui se produit à peu près exclusivement, tandis qu'au contraire la première est importante à la température d'ébullition du mélange cyclanol-acide.

Les cyclanols suivants :

Cyclohexanol,  
Ortho-méthylcyclohexanol,  
Méta-méthylcyclohexanol,  
Para-méthylcyclohexanol,  
Méthylisopropylcyclohexanol (menthol),

ont été éthérifiés par les acides forméniques :

Acides formique (1),  
» acétique,  
» propionique,  
» butyrique,  
» isobutyrique,  
» isovalérique,

ce qui nous a donné avec des rendements excellents 30 éthers-sels dont plusieurs ne paraissaient pas avoir été signalés. Pour ceux qui ont été décrits, nous avons trouvé des constantes physiques souvent très différentes de celles qu'on leur avait assignées. Tel est, par exemple, le propionate de o-méthylcyclohexyle dont le point d'ébullition avait été fixé à  $189^0-190^0$ , alors que d'après nos expériences il serait de  $203^0$ .

Par ailleurs, les 30 éthers que nous avons obtenus a permis de comparer les constantes physiques des éthers, dérivés de séries homologues d'acides et de cyclanols, ou issus d'isomères d'un même cyclanol, ce qui nous a fait constater,

(1) On a vu qu'avec l'acide formique, l'éthérification est totale à froid presque instantanément et sans traces de cyclène.

entre ces constantes, des relations très simples, analogues à celles qu'on connaissait déjà dans les séries grasses et aromatiques, ainsi qu'on le verra par les tableaux où ces constantes sont réunies.

Ces éthers-sels sont des liquides incolores, ne s'altérant pas à la lumière, sauf les éthers de la série ortho qui jaunissent à la longue. Ils ont une odeur agréable, surtout les formiates et les acétates, qui rappellent, les premiers, l'odeur des carbures hydroaromatiques, et les seconds, une odeur de fruit avec une pointe d'anis.

Leurs constantes physiques sont les suivantes, pour lesquelles les points d'ébullition ont été pris sous une pression qui a varié de 750 mm. à 753 mm. et ont subi la correction de la tige thermométrique; la densité a été ramenée pour l'eau à 4°, le liquide éther sel ayant rempli l'aréomètre plongé dans la glace fondante; enfin, l'indice de réfraction a été mesuré à une température voisine de 18° et ramené à cette température.

## SÉRIE DU CYCLOHEXANOL

<i>Formiate de cyclohexyle</i> . . .	Eb. 162°5; D <sub>4</sub> <sup>0</sup> 1,0057
<i>Acétate de cyclohexyle</i> . . .	Eb. 174°; D <sub>4</sub> <sup>0</sup> 0,9854
<i>Propionate de cyclohexyle</i> . . .	Eb. 193°; D <sub>4</sub> <sup>0</sup> 0,9718
<i>Butyrate de cyclohexyle</i> . . .	Eb. 212°; D <sub>4</sub> <sup>0</sup> 0,9572
<i>Isobutyrate de cyclohexyle</i> . . .	Eb. 204°; D <sub>4</sub> <sup>0</sup> 0,9489
<i>Isovalérate de cyclohexyle</i> . . .	Eb. 223°; D <sub>4</sub> <sup>0</sup> 0,9425

## SÉRIE DES MÉTHYLCYCLOHEXANOLS

	Points d'ébullition		
	Méthylcyclohexyle		
	ortho	méta	para
Formiate . . .	173°	176°5	177°5
Acétate . . .	184°5	187°5	188°5
Propionate . . .	203°	206°	207°
Butyrate . . .	221°5	224°5	225°5
Isobutyrate . . .	212°5	215°	216°
Isovalérate . . .	231°5	234°	235°

En comparant les points d'ébullition, on voit que pour chaque acide le point d'ébullition de l'éther correspondant s'élève :

De 8°5 à 11°5 en passant des éthers du cyclohexyle aux éthers de l'*ortho*-méthylcyclohexyle ;

De 2°5 à 3°5 des éthers de l'*ortho* aux éthers du *méta* ;

De 1° des éthers du *méta* aux éthers du *para*.

On remarque, en outre, que pour un même cyclanol, le point d'ébullition s'élève de 18°5 à 19°, pour chaque groupe CH<sup>2</sup> introduit dans l'acide, en passant par exemple de l'acétate au propionate de cyclohexyle, ou de l'acétate au propionate d'orthométhylcyclohexyle, etc., ou bien encore en passant de l'isobutyrate à l'isovalérate pour chacun des quatre cyclanols. Les formiates font exception à cette règle.

Enfin, les isobutyrates ont un point d'ébullition inférieur de 8° à 9°5 à celui des butyrates correspondants.

#### DENSITÉS D<sub>4</sub><sup>0</sup> DES MÉTHYLCYCLOHEXANOLS

	Méthylcyclohexyle		
	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>
Formiate . . . .	0,9813	0,9775	0,9761
Acétate . . . .	0,9636	0,9592	0,9578
Propionate . . . .	0,9548	0,9509	0,9492
Butyrate . . . .	0,9443	0,9403	0,9386
Isobutyrate . . . .	0,9364	0,9318	0,9304
Isovalérate . . . .	0,9316	0,9275	0,9262

Contrairement aux points d'ébullition, les densités diminuent, dans les éthers hydrocycliques, quand on passe de l'acide générateur à ses homologues, par exemple de l'acétate au propionate et du propionate au butyrate, etc., dans la série du cyclohexanol, ou dans la série de l'un quelconque des méthylcyclohexanols.

Les densités diminuent également en passant pour un même acide, du cyclohexanol à l'orthométhylcyclohexanol et puis de celui-ci au *méta* et ensuite au *para*.

Ces diminutions de densité qui, au premier abord, semblent assez confuses présentent au contraire, quand on les aborde de près, une certaine régularité que montre le tableau suivant, dans lequel, étant donnée la densité des formiates des trois méthylcyclohexyles qui sont les premiers termes du tableau précédent, les lignes verticales indiquent la diminution de densité lorsqu'on passe d'un acide à l'acide immédiatement inférieur.

		Méthylcyclohexyle		
		ortho	méta	para
Formiate .	D <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,9813	— 0,0038	— 0,9775
Acétate .		— 0,0177	— 0,0183	— 0,0183
Propionate .		— 0,0088	— 0,0083	— 0,0086
Butyrate		— 0,0105	— 0,0106	— 0,0106
Isobutyrate .		— 0,0079	— 0,0085	— 0,0082
Isovalérate .		— 0,0048	— 0,0043	— 0,0042

Par où l'on voit que la diminution de densité quand on passe du formiate à l'acétate, de l'acétate au propionate, etc., est sensiblement la même pour les trois isomères.

Considérons maintenant la diminution de densité lorsque le même acide éthérifie les trois isomères, c'est-à-dire en passant, par exemple, de l'acétate ortho à l'acétate méta et de celui-ci à l'acétate para, et ainsi de suite pour les autres acides.

On a le tableau suivant :

		Méthylcyclohexyle		
		ortho	méta	para
Formiate . . .	D <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,9813	— 0,0038	— 0,0014
Acétate . . .		0,9636	— 0,0044	— 0,0014
Propionate . .		0,9548	— 0,0039	— 0,0017
Butyrate . . .		0,9443	— 0,0040	— 0,0017
Isobutyrate . .		0,9364	— 0,0046	— 0,0014
Isovalérate . .		0,9316	— 0,0041	— 0,0013

Sans nous exagérer l'importance de ces rapprochements, on pourra peut-être y trouver un cas assez intéressant de physique moléculaire.

*Indices de réfraction.* — Tous ces éthers ont des indices de réfraction extrêmement voisins et parfois identiques, comme le montrent les valeurs de  $n_D^{18}$  pour les éthers suivants dérivés des méthyleyclohexanols :

		Méthyleyclohexyle		
		ortho	méta	para
Propionate . . .	$n_D^{18}$	1,444	1,442	1,4425
Butyrate. . .		1,445	1,4435	1,443
Isobutyrate. . .		1,441	1,440	1,4395
Isovalérate . . .		1,444	1,4425	1,4425

On voit d'après ce tableau que les indices  $n_D^{18}$  dans la série ortho, sont supérieurs aux indices des termes correspondants de la série méta, et que cette dernière série et la série para présentent, pour des éthers issus d'un même acide, des indices identiques ou peu différents.

#### SÉRIE DU MENTHOL

On connaissait avant nos expériences un certain nombre d'éthers du menthol : acétate, butyrate, isovalérate de menthyle. Nous avons préparé toute la série suivante dans les mêmes conditions que les éthers du cyclohexanol, c'est-à-dire en chauffant vers 100°-110° un mélange de menthol ordinaire (1 mol.) avec 2 molécules d'acide organique en présence de 2 à 3 o/o en volume de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ . Il se forme deux couches que l'on sépare par décantation, la couche supérieure étant l'éther brut. Voici, après la purification de ces éthers, leur point d'ébullition sans correction, à la pression de 750-755 mm. :

Formiate de menthyle . . . .	Eb. 218°
Acétate de menthyle. . . .	Eb. 224°
Propionate de menthyle . . . .	Eb. 237°-239°
Butyrate de menthyle . . . .	Eb. 253°-254°
Isobutyrate de menthyle . . . .	Eb. 244°-246°
Isovalérate de menthyle. . . .	Eb. 260°-262°

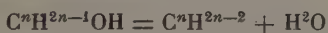
## CHAPITRE VII

## ÉTHERS-SELS DÉRIVÉS DES CYCLANOLS ET DES ACIDES AROMATIQUES (1)

Nous nous sommes adressés tout d'abord à l'acide aromatique le plus simple de tous, l'acide benzoïque que nous avons mêlé au cyclohexanol avec 3 à 4 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par rapport au volume du mélange (cyclanol + acide benzoïque). L'insuccès a été complet ; au lieu de benzoate de cyclohexyle, nous avons obtenu exclusivement du cyclohexène. L'acide benzoïque semblait donc ne pas intervenir dans la réaction, laquelle au lieu de se passer d'après l'équation :



doit se faire selon l'équation :



Il en est de même lorsque, à l'acide benzoïque, on substitue les acides toluïques ortho, méta et para ; c'est toujours le cyclohexène qui se forme exclusivement.

Dans tous ces acides, le carboxyle est uni directement au noyau aromatique. Or, nous avons précédemment remarqué que les acides ainsi constitués éthérifiaient mal les alcools de la série grasse, sous l'influence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  employé comme catalyseur, tandis qu'au contraire l'éthérification de ces mêmes alcools devenait très facile avec les acides dont le carboxyle était séparé du noyau par des chaînons forméniques, tels que les acides phénylacétique  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$  et phénylpropionique  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ .

C'est également ce qui se passe pour les cyclanols.

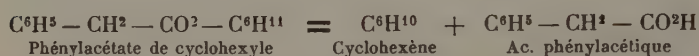
En opposant le cyclohexanol ou les méthylcyclohexanols ortho, méta et para (1 mol.) à un léger excès des acides

---

(1) SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, t. CLV, p. 1254.

phénylacétique et phénylpropionique (1 mol. 1/2), en présence de 2 à 3 o/o, au plus, de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  par rapport au volume du mélange total de (cyclanol + acide), et en maintenant ce mélange durant 30 à 40 minutes au voisinage de  $100^\circ$ , nous avons obtenu, avec des rendements presque théoriques, toute une série d'éthers-sels qui ne paraissaient pas avoir été signalés.

Ce sont des liquides oléagineux, incolores et d'une odeur agréable. Distillés sous la pression ordinaire, ils se décomposent partiellement en cyclène et acide libre, selon l'équation :



En réduisant la pression à 25 mm., nous avons constaté que, sans aucune purification, les éthers bruts passaient à point fixe, dès la première distillation.

Les constantes physiques de ces éthers sont réunies dans les tableaux suivants :

Points d'ébullition sous la pression de 25 mm. :

	Phénylacétate	Phénylpropionate
Cyclohexyle . . . . .	180 <sup>o</sup> 5	193 <sup>o</sup> 5
Ortho-méthylcyclohexyle .	186 <sup>o</sup>	198 <sup>o</sup> 5
Méta-méthylcyclohexyle .	188 <sup>o</sup>	200 <sup>o</sup>
Para-méthylcyclohexyle .	188 <sup>o</sup> 5	201 <sup>o</sup>

On retrouve, dans ces points d'ébullition, des relations du même genre que celles que nous avons signalées pour les éthers dérivés des mêmes cyclanols et des acides forméniques.

On voit, en effet, que le point d'ébullition du phénylacétate s'élève de 5<sup>o</sup>5, et celui du phénylpropionate de 5<sup>o</sup> en passant de l'éther cyclohexylique à l'éther de l'ortho-méthylcyclohexyle; de 2<sup>o</sup> et de 1<sup>o</sup>5 en passant de l'ortho au méta; et de 0<sup>o</sup>5 et de 1<sup>o</sup> et passant de celui-ci au para.

On remarque, en outre pour ces divers éthers sensiblement la même élévation de température (12<sup>o</sup> environ) lors-



qu'on passe du phénylacétate au phénylpropionate du même cyclanol.

Les densités  $D_4^0$  de ces cyclanols sont les suivantes :

	Phénylacétate	Phénylpropionate
Cyclohexyle. . . . .	1,0535	1,0432
Ortho-méthylcyclohexyle.	1,0374	1,0286
Méta-méthylcyclohexyle .	1,0323	1,0235
Para-méthylcyclohexyle .	1,0316	1,0225.

Ces densités se prêtent également à des rapprochements semblables à ceux que nous avons signalés.

Indices de réfraction  $n_D^{13}$  :

	Phénylacétate	Phénylpropionate
Cyclohexyle. . . . .	1,518	1,515
Ortho-méthylcyclohexyle.	1,512	1,510
Méta-méthylcyclohexyle .	1,510	1,508
Para-méthylcyclohexyle .	1,509	1,507

En appliquant au menthol ordinaire le même procédé d'éthérification, nous avons préparé, aussi aisément que les éthers précédents et avec des rendements tout aussi avantageux :

Le *phénylacétate de menthyle*, liquide huileux qui s'épaissit vers 0°. Sa densité  $D_4^{17} = 0,9887$ . Il bout à 205°5, sous la pression de 25 mm.,  $n_D^{13} = 1,503$ .

Le *phénylpropionate de menthyle* qui cristallise en très belles aiguilles fusibles à 28°5. Il bout à 216° sous 25 mm.

L'éthérification catalytique des cyclanols, en présence de l'acide sulfurique, réussit donc avec les acides aromatiques, comme avec les acides de la série grasse, à la condition qu'au lieu d'être uni directement au noyau, leur carboxyle s'en trouve séparé par un ou plusieurs chaînons forméniques.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est que les acides aromatiques où le carboxyle n'est pas séparé du noyau, tels que les acides benzoïque et toluïque paraissent favoriser l'action de  $SO_4H^2$  pour la formation du cyclène. C'est ainsi, par exemple, qu'en chauffant le mélange de 1 molécule de cyclohexanol

ou de paraméthylcyclohexanol avec 2 molécules d'acide benzoïque et 3 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par rapport au poids total du mélange, il passe, bien au-dessous de  $100^\circ$ , un liquide volatil, lequel, dans le cas par exemple du paraméthylcyclohexanol, distille vers  $85^\circ\text{--}90^\circ$ , et, une fois desséché, à  $102^\circ\text{--}103^\circ$ , point d'ébullition du méthylcyclohexène  $\Delta_3$ .

Il est donc incontestable que, vis-à-vis des cyclanols, ces acides ont une allure toute différente des acides où le carboxyle est séparé du noyau. Tandis que, à  $100^\circ\text{--}110^\circ$ , avec 3 à 4 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , ces derniers éthérifient les cyclanols, les premiers fournissent des cyclènes. On ne saurait invoquer ici une simple différence d'accélération pour une même réaction, attendu qu'il s'agit de deux réactions tout à fait différentes : éthérification d'une part, production de cyclènes de l'autre.

#### CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE

Des trois catalyseurs mis en expériences, sulfate d'alumine anhydre, bisulfate de potassium, acide sulfurique concentré, c'est ce dernier qui est de beaucoup le plus avantageux dans l'éthérification comme dans la préparation des carbures incomplets. Avec des doses de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ne dépassant pas 1/20 du poids de l'acide organique employé et souvent très inférieures, on arrive à éthérifier rapidement et avec des rendements qui se rapprochent de la théorie soit les alcools forméniques, soit les cyclanols par les acides gras monobasiques ou bibasiques et par les acides aromatiques lorsque dans ces derniers le carboxyle est séparé du noyau. Nous avons eu la bonne fortune d'appliquer en grand nos méthodes, car depuis une dizaine d'années les Etablissements Poulenc n'en suivent pas d'autres pour la fabrication industrielle des 150 éthers-sels environ dont nous avons fait mention dans ce mémoire. C'est là une garantie des plus précieuses et que ne saurait avoir un procédé d'éthérification qui n'a été essayé que dans des recherches de laboratoire.

## MÉMOIRE RELATIF AU DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE (DROIT)

Par M. André KLING

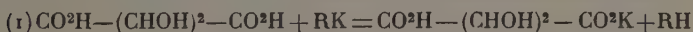
---

(8-5-22)

---

Les divers procédés de dosage de l'acide tartrique reposent sur la précipitation de cet acide à l'état de bitartrate de potassium, insoluble en milieu éthéro-alcoolique et l'estimation du poids de ce tartrate acide de potassium par un titrage acidimétrique.

Plusieurs reproches sont à adresser à ces divers procédés. Tout d'abord, la réaction qui leur sert de base est toujours incomplète, même dans les solutions pures. L'acide tartrique, en effet, réagissant sur un sel de potassium le précipite en mettant en liberté une quantité d'acide libre équivalente à celle du bitartrate formé.



Or, cet acide libéré réagit à son tour sur le bitartrate pour le décomposer et le redissoudre partiellement suivant une réaction inverse de celle exprimée par l'équation (1). De ces deux réactions antagonistes résulte un équilibre entre les quantités d'acide tartrique, de sel de potassium, de bitartrate de potassium et d'acide libre en présence, équilibre dépendant à la fois de la dilution, de la nature de l'acide RH mis en liberté, de la température de la réaction, etc... Le

remplacement, dans la réaction, de l'acide tartrique par du bitartrate de sodium, rend la réaction (1) plus complète, mais cette circonstance qui n'est réalisée qu'à la condition d'opérer sur une solution pure de bitartrate, exempte de toute autre substance susceptible de déplacer totalement ou partiellement l'acide tartrique, ne se rencontre par conséquent pas dans les produits naturels tels que les vins, dont l'acidité totale est toujours assez élevée.

Là où la réaction (1) est plus particulièrement en défaut c'est quand on cherche à la produire en présence de bases comme la chaux, la magnésie, etc... susceptibles de fournir des tartrates neutres peu solubles dans les conditions où l'on se place pour précipiter le bitartrate de potassium. Dans ces conditions, les tartrates neutres alcalino-terreux insolubles, se précipitent en même temps que le bitartrate de potassium ; comme ces tartrates neutres sont inactifs vis-à-vis des réactifs colorés et que, d'autre part, on estime le poids d'acide tartrique par l'acidité du bitartrate de potassium précipité, tout l'acide, engagé en combinaison à l'état de tartrate neutre échappe au dosage.

Enfin, certains acides, tels que l'acide malique, peuvent dans ces liquides complexes, donner naissance à des sels acides peu solubles qui se précipitent en même temps que le bitartrate de potassium et qu'on évalue en bitartrate lors du titrage acidimétrique.

Tels sont les principaux reproches que l'on peut faire à la réaction sur laquelle reposent les procédés actuels de dosage de l'acide tartrique.

Diverses techniques ont été indiquées en vue de corriger dans une certaine mesure les erreurs systématiques de la méthode proposée pour la première fois par MM. Berthelot et de Fleurieu, en 1865, et amenée par M. Magnier de la Source au degré maximum d'exactitude qu'elle est susceptible d'atteindre.

Mais il n'en subsiste pas moins que la méthode officielle

adoptée en France et qui dérive de la méthode de MM. Berthelot et de Fleurieu-Magnier de la Source, fournit à un même opérateur, pour deux analyses successives portant sur un même vin, des nombres présentant entre eux des différences de 0 g. 2 à 0 g. 3 d'acide tartrique et que celles-ci s'élèvent parfois à 0 g. 5 et 0 g. 6 quand il s'agit d'opérateurs différents. Ces différences sont très appréciables, si on considère que la quantité totale d'acide tartrique à évaluer est en général d'environ 3 à 4 g.

Ce manque de précision dans le dosage de l'acide tartrique des vins est l'une des causes les plus importantes pour lesquelles le problème de la recherche de l'acide tartrique surajouté aux vins n'est pas encore résolu d'une manière satisfaisante.

#### PRINCIPE DE LA NOUVELLE METHODE

On sait que l'acide tartrique droit, le seul qui se rencontre dans les produits naturels, se combine en solution molécule à molécule avec l'acide tartrique gauche pour fournir l'acide racémique. Or, tandis qu'il est impossible de précipiter quantitativement l'acide tartrique droit à l'état de sel de chaux ou de plomb, l'acide racémique précipite intégralement par les sels de chaux en milieu acétique faible.

Le précipité de racémate de chaux  $(C^6H^4O^6)^2 Ca^2, 8H^2O$ , est un sel cristallisé en fines aiguilles, à reflets chatoyants ; il est presque rigoureusement insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique étendu, dans les solutions de tartrates alcalins, droits, gauches ou racémiques, dans les sels ammoniacaux en solution étendue froide, ainsi que dans les solutions d'acétate de chaux.

Il se dissout aisément dans les acides minéraux, même étendus, ainsi que dans les solutions d'alcalis caustiques.

En solution sulfurique diluée et chaude, il réduit le permanganate de potasse exactement dans la proportion où le

ferait un poids d'acide tartrique droit double de celui qu'il renferme. Ce racémate présente une forme cristallisée caractéristique qui permet de le distinguer aisément du tartrate de chaux, droit ou gauche.

Si, à une solution d'acide tartrique droit, on ajoute un excès de solution d'acide tartrique ou d'un tartrate gauche, puis d'acétate de chaux, tout l'acide droit précipite sous forme de racémate, entraînant une certaine quantité de tartrate gauche. En dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu, puis le reprecipitant par addition d'acétate de soude, on l'obtient alors parfaitement pur. On voit donc là le principe de la nouvelle méthode de dosage de l'acide tartrique.

*Préparation du tartrate gauche d'ammoniaque.* — Le tartrate gauche d'ammoniaque n'étant pas un produit d'usage courant nous avons dû en préciser la préparation, de façon à la rendre facile et sûre.

Nous décrirons une opération qui pourra servir de guide.

On dissout 1 kilogramme d'acide tartrique ordinaire dans 6 litres de lessive de soude à 36° B. La solution obtenue est placée dans une chaudière de cuivre munie d'un réfrigérant à reflux et soumise à l'ébullition, qui est poursuivie jusqu'à disparition du pouvoir rotatoire. On suit l'opération en prélevant de temps à autre un peu de la liqueur qu'on acidule par l'acide chlorhydrique et additionne de molybdate d'ammonium, puis observe au polarimètre. On sait que le molybdate a pour effet d'exalter le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. Le résultat atteint, le liquide est traité par 500 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable, puis par l'acide chlorhydrique en conservant une légère alcalinité. On ajoute un petit excès de sulfure de sodium, pour précipiter le cuivre entré en solution. On filtre et traite le liquide rendu légèrement acide par 750 g. de chlorure de calcium sec dissous dans l'eau. Le racémate précipite, on le filtre à la trompe et le lave à l'eau. On a obtenu ainsi 1.450 g. de racémate séché à l'étuve, mais retenant néanmoins une certaine quantité d'eau.



On dose la chaux dans le produit, ou en calcinant une prise d'environ 1 g. et pesant CaO

Le racémate est alors placé en capsule avec suffisamment d'eau pour en faire une bouillie claire. On ajoute peu à peu en remuant, la quantité théorique d'acide sulfurique, de façon à libérer l'acide racémique. On porte à l'ébullition, filtre et lave le résidu de sulfate de chaux. Par concentration, on obtient 2 cristallisations successives d'acide racémique brut, pesant au total 400 g.

Cet acide racémique est dissous dans 1.200 cm<sup>3</sup> d'eau chaude et traité par 350 g. de cinchonine. On filtre bouillant, le tartrate gauche de cinchonine cristallisé par refroidissement. On le soumet à une nouvelle cristallisation.

Cette opération nous a fourni 280 g. de ce tartrate. Il a été décomposé par l'ammoniaque ; la cinchonine séparée est gardée en vue d'une nouvelle opération. La solution de tartrate gauche d'ammoniaque a été concentrée de façon à chasser complètement l'ammoniaque. Ce tartrate gauche renferme toujours un peu de tartrate droit dont il importe de le débarrasser. A cet effet, on additionne sa solution d'une petite quantité d'acétate de chaux et on abandonne 24 heures. Du tartrate racémique se précipite. On l'examine au microscope et s'il est pur, on ajoute à nouveau de l'acétate de chaux et on recommence l'opération jusqu'à ce qu'il ne précipite plus de racémate, mais seulement du tartrate gauche. On concentre la solution et on fait cristalliser.

En procédant ainsi, on obtient 80 g. de tartrate gauche d'ammoniaque parfaitement pur. Toute la cinchonine employée est régénérée et est apte à être utilisée pour de nouvelles opérations.

#### DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE DOSAGE

Les solutions nécessaires pour effectuer le dosage de l'acide tartrique droit sont les suivantes :



A) Une solution de tartrate gauche pur <sup>(1)</sup> contenant par litre environ 20 g. de tartrate gauche d'ammoniaque, 25 g. de cette solution correspondant approximativement à 25 g. d'une solution à 16 g. d'acide tartrique droit par litre <sup>(2)</sup>. Pour assurer la conservation de ce réactif et l'empêcher d'être envahi par des moisissures, il est bon de l'additionner de 5 à 6 cm<sup>3</sup>, au litre, de formol.

B) *Solution acétique d'acétate de chaux.* — Obtenue en dissolvant dans 120 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable, étendu d'eau, 16 g. environ de carbonate de chaux chimiquement pur (exempt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ne laissant par conséquent pas de résidu gélatineux dans l'attaque par l'acide acétique à l'ébullition).

C) *Une solution de HCl* renfermant approximativement 40 g. par litre d'acide pur à 22° B.

D) *Une solution d'acétate de soude et de chaux.* — Obtenue en dissolvant d'une part 5 g. de CO<sub>3</sub>Ca chimiquement pur dans 20 g. d'acide acétique cristallisable étendu d'eau et, d'autre part, 100 g. d'acétate de soude pur dans 500 g. d'eau, mélangeant les deux dissolutions, amenant à 1 litre et filtrant.

E) *Une solution de permanganate de potasse* à 16 g. par litre environ.

Cette solution est titrée par rapport à une solution d'acide tartrique ou de bitartrate de soude (de titres parfaitement connus voisins de 5 p. 100 et déterminés volumétriquement à l'aide d'une solution de potasse N/50). Pour effectuer le

---

<sup>(1)</sup> Pour s'assurer que cette solution ne contient pas de sel droit, on l'additionne d'une petite quantité de solution d'acétate de Ca : s'il se fait un précipité, on l'examine au microscope ; s'il est constitué par du racémate on filtre et on ajoute à nouveau de l'acétate de Ca et ainsi de suite jusqu'au moment où le précipité formé n'est plus constitué que par du tartrate de Ca.

<sup>(2)</sup> Pour obtenir cette solution on dissout le tartrate acide d'ammoniaque gauche dans de l'eau ammoniacale, on acidule la solution avec de l'acide acétique et on étend au volume convenable avec de l'eau distillée.

titrage de la solution de permanganate, on prend 25 gr. de la solution tartrique, on les place dans une capsule en porcelaine avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau, 10 cm<sup>3</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> à 50 p. 100, on porte à l'ébullition et, dans la liqueur bouillante, on fait tomber goutte à goutte le MnO<sup>4</sup>K, en agitant et en *continuant à faire bouillir* le mélange pendant toute la durée du dosage, comme s'il s'agissait d'un dosage d'acide oxalique. On évalue le centimètre cube de solution tartrique en poids d'acide tartrique auquel il correspond.

Pour effectuer un dosage d'acide tartrique droit à l'aide de ces liqueurs, on prélève exactement 25 cm<sup>3</sup> de la solution à analyser (dont le titre doit être inférieur à 10 p. 1.000), on l'étend d'eau à environ 150 cm<sup>3</sup>, puis on l'additionne successivement de 25 cm<sup>3</sup> de la solution tartrique gauche A et de 20 cm<sup>3</sup> de la solution d'acétate de chaux B, on mélange avec un agitateur et on abandonne au repos durant une demi-heure environ.

Une fois ce temps écoulé, on filtre et, par addition de quelques gouttes de A et de B au liquide filtré, on s'assure que la précipitation est complète. Le précipité est lavé à l'eau froide et, à l'aide d'un jet de pissette, on l'entraîne dans un vase à précipité pouvant supporter le feu. On prend 20 cm<sup>3</sup> de la solution chlorhydrique C avec laquelle on lave le filtre de façon à dissoudre les dernières traces de racémate qu'il peut encore retenir ; le précipité entraîné par l'eau se dissout au contact de l'acide. On étend à 150 cm<sup>3</sup> environ sa dissolution, on l'additionne de 40 cm<sup>3</sup> à 50 cm<sup>3</sup> de la solution d'acétate de soude D, on porte à l'ébullition, on laisse refroidir, on filtre et le liquide filtré, additionné de quelques gouttes de la solution D, est gardé quelques heures pour s'assurer qu'il a abandonné tout son racémate.

On lave à l'eau froide le précipité qu'on dissout finalement, sur le filtre même, à l'aide d'une solution bouillante d'acide sulfurique pur à 10 p. 100 environ. Cette solution placée dans une pissette dissout assez aisément le racémate et le

sulfate de chaux qui se forme par sa décomposition. Lorsqu'il ne reste plus rien sur le filtre on lave celui-ci avec quelques gouttes d'eau froide qu'on recueille avec la dissolution du racémate. Celle ci, additionnée de 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 50 p. 100, est titrée au permanganate comme il a été dit plus haut. Le nombre obtenu pour l'acide tartrique contenu dans le racémate, divisé par 2, fournit celui qui correspond à l'acide tartrique droit contenu dans les 25 cm<sup>3</sup> de solution à analyser <sup>(1)</sup>.

#### RÉSULTATS OBTENUS

Solutions d'acide tartrique ou de tartrates purs.

En opérant suivant les prescriptions données ci-dessous, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Solution d'acide tartrique	Solution d'acide tartrique	Solution de bitartrate de Na	
Acide tartrique par litre	3,68 au lieu de 3,61	1,90 au lieu de 1,92	3,30 au lieu de 3,33	Trouvé  Théorie

Ces résultats, ainsi que beaucoup d'autres obtenus ultérieurement, prouvent que, pour les solutions pures d'acide tartrique ou de tartrates alcalins, la méthode proposée donne d'excellents résultats.

Cette méthode a été appliquée avec succès au dosage de l'acide tartrique libre ou combiné dans un certain nombre de produits naturels.

---

(1) Les acétates ne réduisant pas le  $\text{MnO}_4\text{K}$ , il n'y a pas à craindre qu'une trace de ces acétates, entraînée dans le précipité de racémate, fausse le dosage.

## VINS

Nous avons tout d'abord recherché quelle pouvait être l'influence sur le dosage des éléments qu'on trouve normalement dans les vins aux teneurs habituelles : phosphates alcalins, bisulfate de potasse, sels de chaux, alcool, acide acétique, glucose, glycérine, tannin, acide succinique, acide malique, colorants rouges. Ces différentes substances sont absolument sans effet sur le résultat du dosage.

Par contre, les sels de fer, et surtout les sels d'alumine, sans action appréciable aux doses de 0 g. 4 à 0 g. 5 p. 1.000, doses maxima auxquelles ils existent dans les vins, gênent au contraire la formation du racémate, quand leur teneur s'élève notablement et entachent le dosage d'une erreur sensible, par suite de la formation d'acides alumino, ferro-tartrique qui, ayant une constitution différente de l'acide tartrique, ne fournissent pas de précipité de racémate de chaux. L'oxyde d'antimoine et ceux susceptibles de fournir des émétiques se comportent comme les oxydes de fer et d'alumine.

Cette erreur affecte aussi bien la méthode au racémate que celles qui utilisent la formation de bitartrate de potasse, ainsi qu'on le verra par les exemples suivants :

	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> par litre	Acide tartrique par litre		
		Méthode au racé- mate	Méthode officielle	Théorie
Solution d'acide tartrique . . . . .	0,01	3,96	»	3,97
Solution d'acide tartrique . . . . .	0,10	3,23	»	3,97
Solution de tartrate de Na . . . . .	0,00	3,18	3,00	3,20
Solution de tartrate de Na . . . . .	0,08	2,96	2,88	3,20

Nous ajouterons que la présence des oxydes de fer, d'alumine, etc., retarde la précipitation du racémate.

Le tartrate neutre, d'éthyle et l'acide éthyldartrique, à la dose de 4 à 5 g. par litre à froid ne fournissent pas de précipité de racémate ; à l'ébullition, la précipitation est à peine sensible. Ces résultats confirment les observations faites autrefois par Berthelot et de Fleurieu, sur la stabilité des éthers dartriques dans les vins.

#### EXEMPLE DE DOSAGE EFFECTUÉ SUR UN VIN SYNTHÉTIQUE

Un vin synthétique a été préparé par mélange des éléments suivants :

Vin A	Alcool. . . . .	80 gr. 00	} Une partie de ce vin a été plâtrée par agitation avec du sulfate de chaux, soit B le vin plâtré, A et B ont été analysés par notre méthode, ils ont donné les résultats suivants.
	Bitartrate de soude. . .	2 50	
	Acide acétique . . .	1 00	
	Acide succinique . . .	1 00	
	Glycérine . . . . .	6 00	
	Glucose . . . . .	3 00	
	Tannin . . . . .	1 00	
	Phosphate de soude. . .	0 30	
	Sulfate de potasse . . .	1 00	
	Alumine (à l'état d'aluminate de Na). . . . .	0 01	
	Chlorure ferrique . . .	traces	
	Chlorure de calcium . .	0 02	
	Fuchsine et cochenille.	quant. suffis.	

	SO <sup>4</sup> K <sup>2</sup> par litre	Acide dartrique par litre		
		Méthode au racémate	Méthode officielle	Théorie
Vin A . . . . .	1 gr. 00	2,01	2,18	2,025
	1 00	2,04	2,07	2,025
Vin B. . . . .	2 20	2,05	1,80	2,025

Ce premier essai montre que, vraisemblablement, dans un vin même plâtré, le dosage rigoureux de l'acide tartrique peut être effectué par la méthode au racémate. Mais, pour en avoir la certitude, j'ai fait deux prélèvements égaux d'un même vin ; l'un d'eux a été additionné d'une quantité connue d'acide tartrique et tous deux ont été analysés par la méthode au racémate. J'ai trouvé :

	Acide tartrique	Acide surajouté en 2
1 <sup>re</sup> prise d'essai . . . . .	0 gr. 0410	
2 <sup>e</sup> prise d'essai, acide tartrique introduit . . . . .	0 gr. 0600	
Différence . . . . .	0 gr. 0190	0 gr. 0184

On peut donc admettre que la méthode au racémate se prête parfaitement à un dosage exact de l'acide tartrique dans les vins.

Nous appliquons couramment cette méthode qui nous donne des résultats toujours parfaitement concordants. Elle fournit des nombres qui sont en général plus élevés que ceux obtenus par la méthode officielle. On trouvera ci-dessous quelques résultats d'analyses faites concurremment par la méthode au racémate et par le procédé officiel.

Acide tartrique par litre					
Numéro	Vins rouges		Numéro	Vins blancs	
	Méthode racémate	Méthode officielle		Méthode racémate	Méthode officielle
1	2,57	2,26	16	1,80	1,83
2	2,84	2,52	17	1,64	1,62
3	2,14	2,04	18	2,31	2,22
4	1,95	1,90	19	3,42	3,12
5	2,86	2,37	20	2,35	2,30
6	3,61	3,50	21	2,50	2,00
7	3,87	3,77	22	2,30	1,80
8	2,98	2,68	23	2,85	2,64
9	2,35	2,04	24	2,44	2,40
10	2,37	2,20			
11	2,80	2,80			
12	3,21	3,12			
13	2,64	2,56			
14	3,12	2,88			
15	3,77	3,68			

Quand on a affaire à des vins plâtrés, le désaccord entre les deux méthodes devient plus considérable, la méthode officielle donnant des chiffres déficitaires, comme on l'a déjà vu par l'exemple des vins synthétiques que nous avons donné plus haut, et comme on le verra dans les deux cas suivants :



Numéro	SO <sup>4</sup> K <sup>2</sup> o/oo	Acide tartrique par litre	
		Méthode au racémate	Méthode officielle
25	1,50	2,42	1,84
26	1,75	2,38	1,81

Nous ferons encore une remarque : lorsqu'on traite par le noir animal une solution aqueuse d'acide tartrique ou de tartrate alcalin, on observe un appauvrissement de la liqueur en acide tartrique. Ce phénomène devient négligeable quand on utilise un noir ayant été plusieurs fois en contact avec des liqueurs tartriques. Avec les vins, blancs ou rouges, il n'en est plus de même, et le noir est absolument sans action sur l'acide tartrique qu'ils contiennent.

#### DOSAGE RAPIDE DE L'ACIDE TARTRIQUE

*(Travail effectué avec la collaboration de M. A. Lassieur)*

Le dosage de l'acide tartrique, tel que nous venons de le décrire, exige un certain nombre de manipulations, qu'il est possible de réduire quand on ne désire par des résultats d'une très grande rigueur. On peut se borner à une seule précipitation du racémate, diminuant ainsi de façon notable la durée d'un dosage.

On utilise les mêmes solutions que celles indiquées plus haut à savoir :

Solution A — du tartrate gauche.

Solution B — d'acétate de chaux acétique.

Solution C — solution de MnO<sup>4</sup>K, à 16 g. par litre, titrée par rapport à une solution tartrique de titre bien connu.

*Pratique du dosage.* -- On introduit successivement dans un gobelet de verre, 25 cm<sup>3</sup> de vin, 10 cm<sup>3</sup> de solution A, 20 cm<sup>3</sup> de solution B, en agitant après chaque addition, et on laisse reposer durant 1/2 heure.

Le précipité est recueilli sur filtre et lavé à fond. Le filtre est ensuite percé avec un fil de platine et, à l'aide d'acide sulfurique au 1/10 chaud, on dissout les particules de racémate restées adhérentes au vase ; on verse ce liquide sur le filtre, puis on achève de chasser complètement, au moyen d'acide sulfurique au 1/10, le racémate dans une capsule de porcelaine, on lave le filtre avec l'acide, on porte à l'ébullition et on titre au permanganate.

Si  $a$  représente la valeur, en grammes, de bitartrate de potasse correspondant à 1 cm<sup>3</sup> de MnO<sup>4</sup>K,  $V$  le nombre de centimètres cubes de MnO<sup>4</sup>K employés, la teneur  $x$  du vin, en grammes de bitartrate de potasse par litre sera donnée par la formule :

$$x = 29 \times a \times V - 0,2$$

Il est en effet nécessaire de corriger les résultats systématiquement trop forts de 0,2 par litre. Cet excès, constant pour les conditions dans lesquelles on opère, est dû à un entraînement de tartrate gauche, qu'il est impossible d'éviter au cours de la première précipitation. La totalité du dosage est effectuée en moins d'une heure.

Les chiffres obtenus sont très satisfaisants, ainsi qu'on le verra par les exemples suivants.

Dosage sur une solution d'acide tartrique à 5 g. p. 1.000.

Prise d'essai	MnO <sup>4</sup> K employé	Acide tartrique trouvé pour 1.000
25 cm <sup>3</sup>	24 cm <sup>3</sup> 2	5 grammes 05
20 cm <sup>3</sup>	19 cm <sup>3</sup> 1	5 grammes 00

## DOSAGE SUR DES VINS

*Tartre total*

N°	Dosage rapide	Méthode exacte et complète
1	3,28	3,30
2	3,82	3,77
3	4,36	4,40
4	3,82	3,90
5	4,00	4,05
6	3,86	3,85
7	3,80	3,77
8	3,91	3,78
9	4,67	4,57
10	5,27	5,22

Comme on peut en juger, cette méthode abrégée donne des résultats très suffisants pour un très grand nombre de cas.

## CIDRES

*(Travail effectué avec la collaboration de M. L. Gobert)*

Le dosage exact de l'acide tartrique présent dans un cidre a une importance assez considérable. Le cidre, en effet, ne doit pas contenir plus de 0 g. 5 d'acide tartrique au litre. Or, le dosage suivant la méthode ordinaire : précipitation du bitartrate par le mélange éthero-alcoolique, présente une approximation de 0 g. 3 à 0 g. 4 par litre, soit une erreur de l'ordre même de la quantité à doser. Cette méthode est donc tout à fait défectueuse, aussi avons-nous pensé que la méthode au racémate pouvait lui être avantageusement substituée.

Tout d'abord, nous avons préparé 2 échantillons de cidre artificiel, correspondant aux compositions suivantes :

	Cidre n° 1	Cidre n° 2
	grs	grs
Alcool . . . . .	60	50
Glucose. . . . .	10	8,33
Gomme. . . . .	10	7,50
Tanin . . . . .	5	4,50
Acide acétique . . . . .	3	3,00
Acide malique . . . . .	3	5,00
Glycérine . . . . .	4	3,33
Chlorure de potassium . . . . .	1	0,85
Sulfate de potasse . . . . .	0,5	0,41
Phosphate de soude . . . . .	0,3	0,25
Chlorure de calcium. . . . .	0,2	0,16
Acide tartrique . . . . .	4,02	3,22
Eau . . . . .	pour 1 litre	pour 1 litre

Et, en opérant comme il a été dit à propos des vins, nous y avons dosé l'acide tartrique par la méthode au racémate. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Trouvé		Introduit
	Méthode au racémate	Méthode alcool-éther	
N° 1 . . . . .	3,98	»	4,02
N° 2 . . . . .	3,17	2,69	3,22

Ces résultats permettaient d'admettre que la méthode au racémate conviendrait parfaitement au cas présent. Pour nous en assurer, nous avons choisi un cidre ne donnant aucun précipité par le tartrate gauche de chaux et nous lui avons ajouté une quantité connue de bitartrate de soude que nous avons essayé de retrouver par notre méthode. Les résultats furent les suivants :

En acide tartrique :

Trouvé	{	Méthode au racémate. . . . .	6,42
		Méthode par mélange alcool-éther. . . . .	6,26
Introduit.		. . . . .	6,40

Ces essais montrent bien que la méthode au racémate s'applique aux cidres. Nous avons recherché quel degré d'approximation elle permettait d'atteindre dans le cas de la présence de très faibles quantités d'acide tartrique. A cet effet, nous avons à nouveau choisi un cidre ne donnant aucun précipité avec le racémate de chaux et nous avons constitué une série d'échantillons en additionnant ce cidre de quantités croissantes et connues d'acide tartrique. Tous ces échantillons ont été analysés par la méthode au racémate et par la méthode habituelle, ou mélange éthero-alcoolique.

Comme il s'agissait de liquides pauvres en acide tartrique, nous avons un peu modifié les proportions habituelles de réactifs. Les prises d'essai de 50 cm<sup>3</sup> ont été étendues à 100 cm<sup>3</sup> puis additionnées de 10 cm<sup>3</sup> de solution A de tartrate gauche et de 10 cm<sup>3</sup> de solution B d'acétate de chaux. Après repos de 1/2 heure à 3/4 d'heure au maximum, le précipité a été filtré, lavé, entraîné dans un gobelet puis dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de la solution chlorhydrique C d'où il était enfin reprécipité à l'ébullition par 20 à 25 cm<sup>3</sup> de la solution D d'acétate de soude et de chaux. En opérant ainsi, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Numéros	En acide tartrique par litre		
	Trouvé		Réal
	Méthode au racémate	Méthode au mélange alcool-éther	
1	0	0,34	0
2	0,09	0,27	0,10
3	0,18	0,31	0,20
4	0,28	0,31	0,31
5	0,40	0,31	0,41
6	0,49	0,31	0,51
7	0,64	0,45	0,64
8	0,73	0,53	0,75
9	0,94	0,80	0,93

On voit immédiatement, par l'examen du tableau, que pour les teneurs en acide tartrique voisines de 0 g. 5 par litre, la méthode au mélange éthero-alcoolique est insuffisante, tandis que la méthode au racémate fournit de bons résultats.

Nous avons alors appliqué les deux méthodes à un certain nombre d'échantillons de cidre et nous avons obtenu les résultats suivants :

En acide tartrique par litre :

Numéros	Méthode au racémate	Méthode alcool-éther
1	0	0,43
2	0	0,53
3	0	0,43
4	0,97	1,04
5	0	0,34
6	0	0,43
7	0	0,39
8	0	0,39
9	0,69	0,34
10	0	0,43
11	0	0,43
12	0	0,48
13	0	0,39
14	2,53	2,17 (1)
15	2,25	1,84
16	2,47	2,27
17	1,92	1,66

(1) Les nos 14, 15, 16, 17 ont été analysés comme des vins, les autres échantillons en partant de 50 cc. et en opérant comme il a été dit un peu plus haut.

On remarquera que la méthode au mélange éthéro-alcoolique indique toujours la présence d'une certaine quantité d'acide tartrique, alors qu'effectivement il n'y en a pas. Ceci



est dû à ce que l'addition au cidre de bromure de potassium et de mélange éthéro-alcoolique détermine la précipitation de substances acides autres que le bitartrate de potasse, et que l'on évalue comme tel au cours du titrage acidimétrique. En outre, la précipitation du bitartrate est toujours incomplète, et ces deux erreurs agissant en sens inverse, se neutralisent parfois, fournissant alors des résultats corrects, mais par simple compensation accidentelle.

#### POIRÉS

Nous avons effectué sur quelques poirés des essais analogues à ceux qui viennent d'être décrits pour les cidres.

Les résultats obtenus sont en tous points analogues à ceux fournis par les cidres et conduisent aux mêmes remarques.

#### VINAIGRES

Dans le cas des vinaigres, la méthode de dosage de l'acide tartrique à l'aide du mélange alcool-éther présente une cause spéciale d'erreur. Le vinaigre étant très acide, il faut, sous peine d'ajouter à l'acidité du bitartrate de potasse une certaine acidité acétique entraînée, laver longuement le précipité que l'on dissout alors plus ou moins. L'opérateur est donc exposé soit à une erreur par défaut, soit à une erreur par excès du seul fait du lavage du précipité, indépendamment de toutes les autres causes d'erreurs déjà connues de la méthode. Aussi est-il difficile d'obtenir pour ces dosages des résultats concordants.

La méthode au racémate semble *à priori* s'appliquer parfaitement au cas du vinaigre.

Nous avons tout d'abord préparé un vinaigre synthétique répondant à la composition suivante :

Acide acétique . . . . .	70 g.
Glucose . . . . .	2, .
Acide tartrique . . . . .	1,52
Chlorure de potassium . . . . .	1,

Sulfate de potasse . . . . .	0,69
Glycérine . . . . .	0,30
Eau. . . . .	pour un litre

Le dosage de l'acide tartrique par la méthode au racémate a donné : 1 g. 50 de cet acide par litre.

Un vinaigre commercial analysé par la méthode au racémate a donné 1 g. 70 d'acide tartrique. Ce vinaigre a alors été additionné de 1 g. 26 d'acide tartrique par litre. Dans le vinaigre ainsi obtenu, la méthode au racémate a indiqué 3 g. d'acide tartrique, ce qui donne pour la quantité ajoutée 1 g. 30 au lieu de 1 g. 26. chiffre théorique.

En possession de ces résultats, nous avons appliqué notre méthode, ainsi que le procédé habituel, à un certain nombre de vinaigres. Les résultats suivants ont été obtenus :

Acidité en $\text{SO}^4\text{H}^2$ par litre		Acide tartrique	
		Par le racémate	Par le mélange éthér-alcool
1	»	3,00	2,66
2	67,1	1,70	1,37
3	77,4	2,64	2,31
4	78,3	2,50	2,31
5	75,9	1,58	1,23
6	56,4	1,75	1,42

On voit que pour les vinaigres, plus encore que pour les produits déjà examinés, la méthode au mélange éthéro-alcoolique est défectueuse, conduisant toujours à des résultats plus faibles que ceux fournis par la méthode au racémate qui doit être considérée comme exacte, ainsi que nous l'avons démontré plus haut.

## TARTRES ET LIES

*(Travail effectué en collaboration avec M. D. Florentin)*

La plupart des procédés de dosage de l'acide tartrique dans les tartres et les lies sont des modifications plus ou moins profondes de la méthode de Berthelot et de Fleurieu déjà citée. Ces procédés comportent toutes les causes d'erreurs de cette méthode, et une autre spéciale. C'est qu'en effet, ici nous avons affaire à un milieu parfois assez riche en fer et en alumine, qui rendent la précipitation du bitartrate particulièrement incomplète.

Nous avons pensé pouvoir appliquer à ce cas la méthode au racémate. Employée sous la forme décrite plus haut, on constate, qu'avec les solutions renfermant plus de 0 g. 4 par litre des oxydes de fer, d'alumine ou d'autres métaux susceptibles de fournir des émétiques, les résultats sont toujours trop faibles, la précipitation de racémate étant incomplète.

Nous avons déjà indiqué la cause de cette perturbation, due à la production de complexes alumino ou ferro-tartriques ne se comportant plus comme l'acide tartrique lui-même, et refusant de précipiter par le tartrate gauche de chaux. Cette cause d'erreur peut être complètement supprimée en ajoutant à la liqueur dans laquelle on se propose de doser l'acide tartrique une certaine quantité d'acide citrique ou de citrate d'ammoniaque. L'acide tartrique est alors déplacé de ses combinaisons complexes et le dosage peut être exécuté correctement.

Nous nous sommes assurés au préalable que la présence d'acide citrique, même en proportion assez forte n'influait en rien le dosage de l'acide tartrique par notre méthode au racémate. Les exemples suivants en font foi :

Numéros	Teneur en acide citrique	Nombre obtenu	Nombre théorique
1	0	0,198	0,195
2	0,200	0,197	0,195
3	1,000	0,196	0,195

La méthode donne d'excellents résultats, non seulement en présence des sels de fer et d'alumine, mais aussi en présence de cuivre et même dans le cas de l'émétique d'antimoine.

*Pratique de la méthode.* — Les solutions employées sont :

A) Solution de citrate biammonique renfermant 50 g. de citrate au litre, complétée par

B) La solution de tartrate gauche d'ammoniaque pur, rigoureusement exempt de tartrate droit, à 20 g. de tartrate par litre.

C) La solution acétique d'acétate de chaux.

D) La solution de HCl.

E) La solution d'acétate de chaux et de soude.

F) La solution titrée de  $\text{MnO}_4\text{K}$  précédemment décrite.

*Mode opératoire.* — Voici le mode opératoire pour le cas du dosage de l'acide tartrique dans les tartres et les lies.

On dissout dans l'eau tiède, acidulée par quelques gouttes de HCl, la quantité de tarte ou de lies que l'on suppose renfermer approximativement 0 g. 200 d'acide tartrique (de 0 g. 300 pour les tartres riches à 2 g. 500 pour les lies). La liqueur refroidie est filtrée sur un filtre sans plis, qu'on lave ensuite avec soin, le liquide filtré est ramené, s'il y a lieu, à un volume de 150 cm<sup>3</sup> par évaporation au bain-marie, puis placé dans un vase à précipiter de 300 cm<sup>3</sup> environ. On l'ad-  
ditionne alors de 15 à 20 cm<sup>3</sup> de la solution A (citrate d'am-

moniaque), puis on neutralise la majeure partie de l'acidité de la liqueur par de l'ammoniaque. Il peut arriver à ce moment qu'il se produise un léger louche dû à la précipitation de l'alumine, dans ce cas on ajoute une nouvelle quantité de citrate et on continue le dosage.

A cet effet, on verse dans la liqueur successivement 25 cm<sup>3</sup> de la solution B et 20 cm<sup>3</sup> de la solution C, on mélange quelques instants avec un agitateur, puis on abandonne 12 heures.

Ce temps écoulé le précipité de racémate de chaux est jeté sur un filtre sans pli, lavé à l'eau froide puis, le filtre ayant été percé, le précipité est entraîné à l'aide d'un jet de pissette dans un vase à précipiter. Il est nécessaire en effet de redissoudre, puis de précipiter le racémate pour le débarrasser de la petite quantité de tartrate gauche de chaux qu'il entraîne toujours lors de la première précipitation. On opère donc la redissolution à l'aide de 20 cm<sup>3</sup> de la solution D avec laquelle on lave le filtre pour en détacher les dernières traces de racémate de chaux. La dissolution du racémate terminée, on étend la liqueur à 150 cm<sup>3</sup> et on l'additionne de 40 à 50 cm<sup>3</sup> de solution E; après avoir amené la liqueur vers 80° au B-M on l'abandonne au refroidissement quelques heures, puis le précipité est jeté sur filtre, lavé et dissous sur le filtre même à l'aide d'une solution chaude d'acide sulfurique à 10 p. 100 en volume. Cette solution est recueillie dans une capsule portée à l'ébullition et enfin titrée en faisant tomber goutte à goutte le MnO<sup>4</sup>K tout en agitant et en continuant à faire bouillir.

Le nombre obtenu par l'acide tartrique contenu dans le racémate, divisé par deux, fournit celui qui correspond à l'acide tartrique droit contenu dans le produit analysé.

*Résultats.* — Tartres. Voici les résultats que nous avons obtenus avec un tartre commercial assez pur :

Poids de matière	Citrate d'Amm.	Ac. tartrique o/o
0,252	0,0	66,6
0,300	0,500	68,6

Le dosage du bitartrate de potasse par le procédé anglais, dit de Tesmacher, qui n'est qu'une variante du procédé Berthelot et de Fleurieu, nous a donné 61,0 pour 100 d'acide tartrique.

Nous avons aussi expérimenté notre méthode sur un tartre assez pur, ne renfermant que très peu de fer et d'alumine. Concurrément, nous avons appliqué la méthode conventionnelle adoptée par le III<sup>e</sup> Congrès International de Chimie appliquée (P. Carles, *Bull. Soc. Chim.*, t. 7, p. 571). Pour mettre en relief l'influence de l'alumine, nous avons effectué les dosages sur le tartre seul puis sur le tartre additionné d'alumine ( $AlCl_3$ ) en quantité correspondant à 10 pour 100 du poids d'acide tartrique. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous :

	Acide tartrique trouvé o/o	
	Sans alumine	Avec adjonction d'alumine
Méthode du Congrès de		
Londres. . . . .	64,60	54,60
Méthode au racémate .	65,10	65,25

Les résultats erronés donnés par la méthode du Congrès de Londres, dans le cas de la présence d'alumine ou d'oxyde de fer, tiennent à ce que, par suite de la formation de complexes qui ne sont pas détruits par le carbonate de potasse, les oxydes d'alumine ou de fer entraînent des quantités importantes d'acide tartrique. Nous nous sommes assurés directement de ce fait en reprenant par l'acide acétique le précipité d'oxydes et en précipitant dans la liqueur ainsi obtenue l'acide tartrique à l'état de racémate de chaux en présence de citrate d'ammoniaque.

#### LIES

Voici les résultats obtenus en opérant sur une lie renfermant 6,48 pour 100 de cendres :

	Acide tartrique trouvé o/o
Méthode anglaise . . . . .	6,75
Méthode au racémate citrate. . . . .	10,30
Méthode du Congrès de Londres . . . . .	9,20

Afin de voir l'influence des substances minérales qui renferment cette lie sur la précipitation du racémate, nous avons dissous dans de l'eau acétique les cendres faites à basse température et provenant de 2 g. de lie ; la solution obtenue a été ajoutée à une quantité connue d'acide tartrique pur ; celui-ci a été précipité à l'état de racémate en présence et en l'absence de citrate.

## RÉSULTATS

	Acide tartrique	
	Trouvé	Théorie
Présence de citrate. . . . .	0,2088	0,2076
Absence de citrate. . . . .	0,1980	0,2076

Nous nous sommes également assurés, indirectement, il est vrai, que les substances organiques renfermées par les lies n'avaient pas d'influence sensible sur la précipitation de l'acide tartrique à l'état de racémate. A cet effet, un gramme de lie renfermant 10,3 pour 100 d'acide tartrique a été additionné de 0 g. 1038 d'acide tartrique pur ; or le dosage de l'acide tartrique total nous a donné 0 g. 210 au lieu du nombre théorique 0 g. 2064, somme de l'acide tartrique pur et de l'acide préexistant dans la lie.

En résumé, la méthode au racémate citrate fournit des résultats corrects dans le cas des tartres et des lies, alors que les autres méthodes donnent des résultats déficitaires, une partie de l'acide tartrique présent étant sous forme complexe en combinaison avec le fer et l'alumine, et leur échappant plus ou moins complètement.



## ACIDE TARTRIQUE ET ÉTHERS TARTRIQUES

*(Travail effectué en collaboration avec M. E. Gelin)*

Quand on a affaire à un mélange d'acide tartrique libre, d'éthers tartriques acides et d'éthers neutres, la méthode au racémate fournit un résultat correspondant à l'acide tartrique libre, les éthers n'intervenant pas. Pour obtenir l'acide tartrique total, il suffit de saponifier l'éther et d'appliquer ensuite la méthode suivant la technique habituelle.

La saponification n'amène aucune destruction ou racémisation de l'acide tartrique ; l'exemple suivant le montre.

Nous avons pris des poids connus d'acide tartrique pur, nous les avons dissous dans l'alcool à 96° et par chauffage en tubes scellés vers 150° pendant 48 heures, nous avons déterminé l'éthérification partielle du mélange. Après refroidissement des solutions ainsi obtenues nous avons ouvert les tubes scellés et traité le contenu au réfrigérant ascendant par un petit excès de potasse ou de soude et, ayant acédié les liqueurs résultant par l'acide acétique, nous avons dosé l'acide tartrique à l'état de racémate.

Nous avons obtenus les résultats suivants :

Acide tartrique introduit	Acide tartrique dosé
—	—
5,15	5,12
6,36	6,35
7,55	7,49
8,71	8,65

Ces résultats prouvent que, par saponification dans les conditions ci-dessus indiquées, la totalité de l'acide tartrique existant à l'état d'éthers se trouve régénérée.

Quand on a un mélange d'acide tartrique libre, d'un éther acide, l'acide éthyltartrique par exemple, et de tartrate d'éthyle, à l'exclusion de tous autres corps acides ou saponifiables, on peut :

1° Doser l'acide tartrique libre par la méthode au racémate.

2° Déterminer l'acidité correspondant à l'acide libre et au tartrate acide.

3° Doser l'acide tartrique total après saponification.

Un calcul simple permet ensuite de déterminer la proportion de chacun des trois composants.

#### CONCLUSIONS

La présente étude montre que la précipitation de l'acide tartrique sous forme de racémate de chaux sert de base à une méthode absolument générale permettant un dosage exact de cet acide dans toutes les circonstances, soit qu'on ait affaire à des produits naturels, vins, cidres, poirés, vinaigres, tartres, lies, soit qu'on s'adresse aux éthers de l'acide tartrique, après saponification ou à des produits tels que les émétiques dans lesquels l'acide tartrique existe sous une forme complexe, échappant aux méthodes habituelles. Nous avons en outre montré au cours de notre exposé combien celles-ci sont insuffisantes et sujettes à d'importantes erreurs.

---

## ÉTUDE DE QUELQUES PROPIOPHÉNONES $\alpha\alpha\beta\beta$ TÉTRASUBSTITUÉES ET DE LEURS PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT SOUS L'INFLUENCE DE L'AMIDURE DE SODIUM.

Par M. ALBESCO

---

(16 - 5 - 22)

---

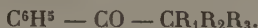
#### INTRODUCTION

Dans leurs recherches sur l'alcoylation des cétones aliphatiques et des cétones mixtes, forme acétophénone, M. Haller *Ann. de Chim.*, 9<sup>e</sup> série, t. XVIII (Septembre-Octobre 1922).

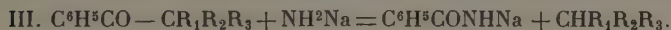
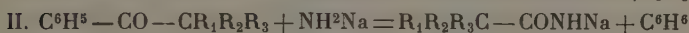
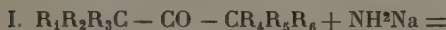
et ses élèves <sup>(1)</sup> ont montré qu'on peut, par l'emploi de l'amidure de sodium, obtenir systématiquement des cétones aliphatiques hexaalcoylées et mixtes trialcoylées, dans lesquelles aucun des atomes de carbone voisins du groupement CO ne porte plus d'hydrogène :



et

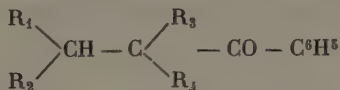


A peu d'exceptions près, ces cétones sous l'influence de l'amidure de sodium se scindent en amides et carbures conformément aux réactions suivantes :



Tant que les radicaux  $R_1R_2R_3$ , dans la série de l'acétophène, ne sont pas des radicaux lourds, la coupure se fait suivant l'équation II ; dès qu'ils le deviennent, la rupture se fait également suivant l'équation III.

Sur le conseil de M. A. Haller il nous a paru intéressant d'étendre cette étude aux cétones de la forme :



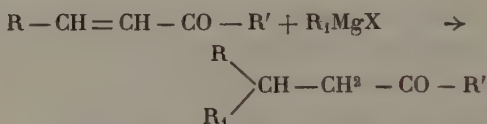
dans lesquelles  $R_3$  et  $R_4$  sont des radicaux aliphatiques,  $R_1$  un radical aromatique et  $R_2$  un radical gras ou aromatique : si la coupure se fait dans le sens II, nous avons ainsi une méthode générale de préparation des amides et acides propioniques  $\alpha\alpha$  alcoylés,  $\beta\beta$  disubstitués, jusqu'ici très peu connus.

Pour effectuer la synthèse de ces cétones dont aucune

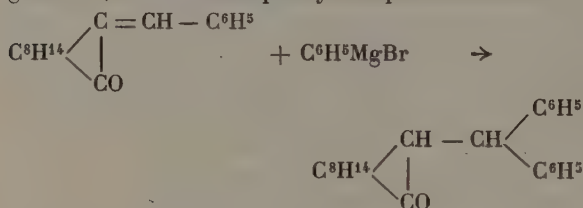
(<sup>1</sup>) HALLER et BAUER. *Ann. Ch.*, 8<sup>e</sup> série, t. XXVIII, p. 373 ; XXIX, p. 313 ; HALLER et BAUER. *Ann. Ch.*, 9<sup>e</sup> série, t. I, p. 5 ; HALLER et BAUER, Mlle LUCAS. *Bull.* (4) 3, 1155 (1908) ; PH. DUMESNIL. *Ann. Ch.*, 9<sup>e</sup> série, VIII, p. 70.

n'avait encore été signalée, nous nous sommes inspirés des recherches de M. Kohler <sup>(1)</sup> et de M. Haller.

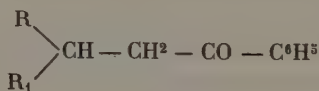
M. Kohler, en faisant réagir les dérivés organomagnésiens  $\text{RMgX}$  sur des cétones aliphatiques et aliphatoaromatiques non saturées en  $\alpha\beta$ , a établi que le radical R au lieu de se porter sur le groupement cétonique se fixe sur l'atome de carbone  $\beta$  du groupe éthylénique en donnant des composés saturés :



Vers la même époque M. Haller <sup>(2)</sup>, en effectuant la même réaction avec le benzalcampbre et du bromure de phénylmagnésium, obtint du diphénylcampbométhane :



En opérant suivant les méthodes signalées ci-dessus nous avons réussi à préparer les cétones substituées en  $\beta\beta$  :



à partir de :



R, étant un radical aromatique.

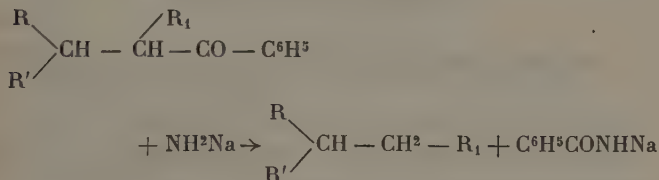
Voulant ensuite substituer ces corps en  $\alpha\alpha$ , nous avons appliqué la méthode de M. Haller à l'amidure de sodium.

<sup>(1)</sup> KOHLER. *Amer. Chem. Jour.*, XXXI, p. 642, XXXIII, pp. 21, 35, 153, 334, XXXIV, p. 133.

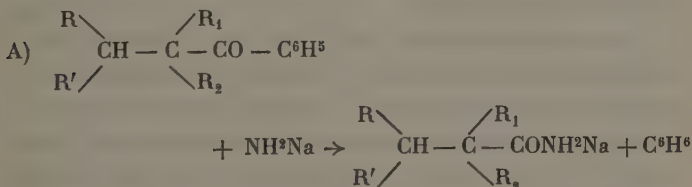
<sup>(2)</sup> HALLER et BAUER. *C. R.*, 142, p. 971.

La première substitution s'est toujours effectuée normalement, par contre la seconde se fait assez difficilement.

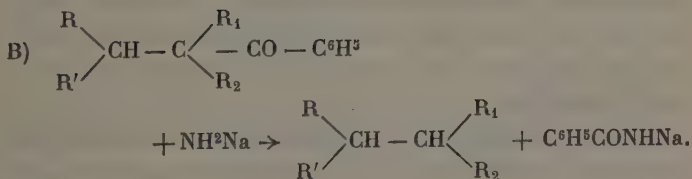
Bien plus, il nous est arrivé de constater que sous l'action de l'amidure de sodium la molécule monosubstituée se coupe également en donnant un carbure et la benzamide, d'après :



Les cétones  $\beta\beta\alpha\alpha$  substituées, une fois préparées, nous avons étudié leur dédoublement sous l'influence de l'amidure de sodium et avons constaté que la scission des molécules s'effectuait dans les deux sens suivants :



et :



En ce qui concerne l'exposé de ce travail, nous décrirons dans la première partie l'action des dérivés organomagnésiens sur les cétones non saturées ; dans la deuxième la substitution des hydrogènes du carbone voisin de la fonction cétonique par des radicaux hydrocarbonés, au moyen de

l'amidure de sodium et des halogénures correspondants et enfin, dans la troisième partie, nous exposerons les résultats de la coupure de quelques cétones par l'amidure de sodium.

## PREMIÈRE PARTIE

### PRÉPARATION DES CÉTONES $\beta\beta$ SUBSTITUÉES

Notre étude a porté sur la benzalacétophénone et la pipéronalacétophénone.

Ces cétones se préparent par condensation de l'acétophénone avec l'aldéhyde benzoïque ou le pipéronal. Nous avons expérimenté tous les modes opératoires, indiqués dans la littérature, afin de pouvoir nous arrêter à celui qui donne les meilleurs rendements.

1. *Benzalacétophénone*. — Pour la benzalacétophénone la méthode la plus souvent mentionnée est celle qui consiste à faire la condensation en milieu alcoolique en présence de la soude ; ce mode de préparation, cependant, ne nous a jamais donné que d'assez mauvais rendements ; il en est de même quand on utilise l'amidure de sodium ou la pyridine. Au contraire, en opérant en présence de l'acide chlorhydrique les rendements sont bien meilleurs, aussi avons-nous adopté cette façon d'opérer, qui est celle de MM. Anschütz et Montfort <sup>(1)</sup> modifiée.

120 g. d'acétophénone sont dissous dans 106 g. d'aldéhyde benzoïque et refroidis à  $-10^{\circ}$  dans un mélange de glace et sel.

On fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation complète. Le poids du ballon qui contenait le mélange aldéhyde et cétone augmente de 45 g. On le laisse

---

(1) ANSCHÜTZ et MONTFORT, *A* 284, p. 2.

pendant 12 heures dans la glacière et le chlorure, résultat de la condensation, se prend en masse.

Pour avoir la cétone non saturée il suffit de chauffer ce chlorure au-dessus de son point de fusion; il y a élimination d'acide chlorhydrique.

La benzalacétophénone a été séparée de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétophénone, qui n'ont pas réagi, par distillation.

Elle bout à  $219^{\circ}$ - $220^{\circ}$  sous 18 mm. Par ce procédé le rendement est presque théorique.

La cétone ainsi préparée, se présente en beaux cristaux jaunes, fondant à  $58^{\circ}$ .

Elle est soluble dans l'éther, le benzène, moins soluble dans l'alcool et la ligroïne.

II. *Pipéronalacétophénone*. — Pour la préparation de la pipéronalacétophénone nous avons trouvé que la meilleure méthode était la condensation du pipéronal avec l'aldéhyde benzoïque en solution alcoolique, en présence de soude.

Dans ce cas le rendement s'élève jusqu'à 95 o/o.

60 g. de pipéronal et 48 g. d'acétophénone sont dissous dans 400 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°. On ajoute 40 g. d'une solution de soude à 10 o/o et les cristaux de la pipéronalacétophénone apparaissent.

Elle fond à  $128^{\circ}$  <sup>(1)</sup>.

Peu soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, elle est assez soluble dans l'alcool à chaud.

III. *Benzalméthylacétophénone et benzaléthylacétophénone*. — Dans nos recherches pour identifier quelques corps, nous avons eu besoin de préparer la benzalméthylacétophénone et la benzaléthylacétophénone.

Pour toutes les deux nous avons employé la même méthode que pour la benzalacétophénone, avec la seule différence que le chlorure obtenu par l'action de l'acide chlorhy-

---

(1) KOSTANECKY et SCHNEIDER. *B.*, 29, p. 1892.



drique sur le mélange aldéhyde benzoïque et éthylphénylcétone d'une part et d'aldéhyde benzoïque et de propylphénylcétone d'autre part, a été transformé en cétone non saturée correspondante, par l'action de la pyridine. Dans ces conditions l'acide chlorhydrique s'élimine assez facilement.

134 g. d'éthylphénylcétone sont dissous dans 106 g. d'aldéhyde benzoïque et refroidis à  $-10^{\circ}$ .

De même 148 g. de propylphénylcétone sont mélangés avec 106 g. d'aldéhyde benzoïque et mis dans un mélange réfrigérant de glace et sel.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation. Après 12 heures de repos dans la glacière, les deux chlorures sont dissous dans leur poids de pyridine et chauffés à reflux pendant 4 heures.

Après refroidissement, on ajoute de l'éther, on lave plusieurs fois d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau, on sèche sur du sulfate de soude anhydre et on distille.

La benzalméthylacétophénone déjà préparée par M. Kohler<sup>(1)</sup> est un liquide épais qui bout à  $204^{\circ}$  sous 14 mm.

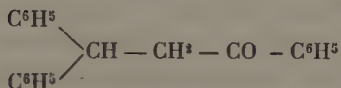
La benzaléthylacétophénone, huile visqueuse, passe à  $208^{\circ}$  sous 14 mm.

*Analyse de la benzaléthylacétophone :*

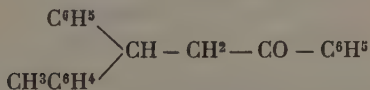
	Substance	0 g. 2575	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 8120	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1590	
	Trouvé		Calculé
	p. 100		p. C <sup>17</sup> H <sup>18</sup> O
	—		—
C	86,00		86,43
H	6,86		6,78

(1) KOHLER. *Am. Chem. Journ.*, 31, p. 655.

## CHAPITRE PREMIER

Action des composés organomagnésiens sur la  
benzalacétophénone.ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM  
SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE $\beta\beta$  *diphénylpropiophénone*

Cette cétone a été préparée dans les conditions qu'indique M. Kohler <sup>(1)</sup>, par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la benzalacétophénone et le produit obtenu s'est montré identique à celui obtenu par le savant américain.

ACTION DU PARABROMOTOLUÈNE MAGNÉSIUM  
SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE $\beta\beta$  *phényl p. tolylpropiophénone*.

Lorsqu'à une solution de parabromotoluénemagnésium dans l'éther anhydre on ajoute de la benzalacétophénone, il se déclare une réaction très vive : l'éther entre en ébullition et il se forme un précipité rouge, qui ne tarde pas à se dissoudre.

Pour avoir une réaction moins violente nous avons opéré comme suit :

On met dans un ballon bien sec surmonté d'un réfrigérant ascendant Vigreux, 12 g. 7 de magnésium, qu'on fait entrer

---

(<sup>1</sup>) KOHLER. *Am. Chem. Journ.*, 31, p. 649.

en réaction avec 80 g. de parabromotoluène dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre.

Cette solution de parabromotoluène magnésium est refroidie à  $-10^{\circ}$  ; on y fait alors tomber goutte à goutte la benzalacétophénone (80 g.) en solution étherée.

Après introduction complète de la cétone, on chauffe 2 heures à l'ébullition pour achever la réaction.

On détruit ensuite le magnésien en le versant sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium. La solution étherée préalablement lavée et desséchée sur du sulfate de soude sec, est distillée. Après départ de l'éther il reste une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse par refroidissement.

Cristallisée dans l'alcool, la diphenylparatolylpropiophénone se présente en petits cristaux incolores qui fondent à  $96^{\circ}$ , et distillent à  $254^{\circ}$  sous 12-13 mm.

Elle est soluble dans l'éther, le benzène et moins soluble dans l'alcool.

#### Analyse :

	Substance	0 g. 4590	
	CO <sub>2</sub>	1 g. 4735	
	H <sub>2</sub> O	0 g. 2780	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>20</sup> O
C	87,55		88,00
H	6,72		6,66

#### ACTION DU BROMURE DE PARAANISYLMAGNÉSIUM SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$  phénylanisylpropiophénone.



Dans une solution étherée de bromure d'anisylmagnésium, obtenue par l'action de 15 g. de magnésium sur

120 g. de parabromanisol, nous avons fait arriver 105 g. de benzalacétophénone dissous dans l'éther anhydre.

La réaction assez vive, est achevée par un chauffage à l'ébullition de quelques heures.

La  $\beta\beta$  phénylanisylpropionophénone qui résulte de la décomposition du magnésien, est soluble dans l'éther ; après distillation de celui-ci, on sépare la cétone du dianisyle qui se forme, comme produit secondaire, par distillation dans le vide.

Elle bout à  $275^{\circ}$ - $280^{\circ}$  sous 14 mm.

Cristallisée dans un mélange d'alcool-éther, la  $\beta\beta$  phénylanisylpropionophénone se présente en cristaux incolores qui fondent à  $93^{\circ}$ .

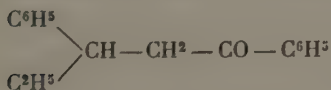
M. Kohler <sup>(1)</sup> a préparé le même corps, en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur l'ansalacétophénone.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 2775	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 8460	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1630	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>22</sup> H <sup>20</sup> O <sup>2</sup>
C	83,14		83,54
H	6,52		6,32

#### ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$  phényléthylepropionophénone.



La réaction entre la benzalacétophénone et le bromure d'éthylmagnésium est très vive ; en même temps que l'éther entre en ébullition, il se forme un précipité rouge qui se dissout bientôt.

(1) KOHLER. *Ann. chem. Journ*, XXXVIII, p. 550.

Avec 12 g. 6 de magnésium, 58 g. de bromure d'éthyle et 105 g. de benzalacétophénone on obtient 70 g. de  $\beta\beta$  phényl-éthylpropiophénone.

Celle-ci bout à 185° sous 14 mm.

On obtient, en outre, des produits de condensation supérieurs qui sous 14 mm. distillent à partir de 200° mais le thermomètre monte graduellement et l'on n'observe pas de palier fixe.

L'huile résultante est fort visqueuse ; tous les essais pour la faire cristalliser ont été infructueux. Dans les opérations précédentes nous avons également eu des huiles semblables, mais en proportions moindres.

La phényléthylpropiophénone, cristallisée dans l'alcool absolu, fond à 58° ; elle est très soluble dans tous les solvants organiques.

#### Analyses :

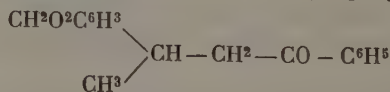
	I	II	
Substance	0,2225	0,3060	
CO <sup>2</sup>	0,6985	0,9555	
H <sup>2</sup> O	0,1580	0,2080	
	Trouvé p. 100		Calculé pour
	I	II	C <sup>17</sup> H <sup>18</sup> O
C	85,62	85,16	85,71
H	7,88	7,55	7,56

## CHAPITRE II

### Action des composés organomagnésiens sur la pipéronalacétophénone.

#### ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA PIPÉRONALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$  méthylènedioxyphénylméthylepropiophénone.



Dans une solution d'iodure de méthylmagnésium obtenu

avec 12 g. de magnésium et 70 g. d'iodure de méthyle, nous avons fait tomber à l'état solide par petites portions, et en agitant continuellement 120 g. de pipéronalacétophénone.

La réaction est très vive ; il se forme un précipité rouge qui se dissout aussitôt et l'éther commence à bouillir.

Pour finir, on chauffe pendant 2 heures. Le magnésien est soluble dans l'éther, à qui il communique une teinte rougeâtre ; on le décompose avec une solution concentrée de chlorure d'ammonium.

Après distillation de l'éther, il reste une huile qui est fractionnée dans le vide. Sous 16 mm. la méthylènedioxyphénylméthylpropiophénone bout à 240°.

Nous avons pu séparer 50 g. de cétone qui, par refroidissement, a cristallisé.

Au-dessus de 240°, il passe une huile sans que le thermomètre s'arrête à une température fixe. C'est un goudron d'où nous n'avons rien pu retirer.

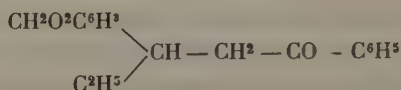
La méthylènedioxyphénylméthylpropiophénone, cristallisée dans l'éther, se présente en beaux prismes solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther, et qui fondent à 73°.

#### *Analyses :*

	I	II	
	—	—	
Substance	0,3210	0,3045	
CO <sup>2</sup>	0,8950	0,8465	
H <sup>2</sup> O	0,1725	0,1640	
	Trouvé p. 100		Calculé pour
	—		C <sup>17</sup> H <sup>16</sup> O <sup>3</sup>
	I	II	—
C	76,04	75,82	76,11
H	5,97	5,98	5,97

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM  
SUR LA PIPÉRONALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthylpropiophénone.



Comme dans la préparation précédente, 126 g. de pipéronalacétophénone sont ajoutés, à l'état solide, à une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium obtenu par l'action de 12 g. de magnésium sur 55 g. de bromure d'éthyle.

La réaction très vive se caractérise par la formation d'un précipité qui se dissout rapidement dès les premières portions de pipéronalacétophénone ajoutées. Par un chauffage de quelques heures la solution de magnésien devient tout à fait claire.

La méthylènedioxyphényléthylpropiophénone obtenue par la décomposition du magnésien au moyen d'une solution de chlorure d'ammonium, est séparée par fractionnement dans le vide.

Elle bout à 233° sous 11 mm. et se prend en masse par refroidissement.

Cristallisée dans un mélange d'alcool-éther, elle se présente sous forme de jolis prismes incolores qui fondent à 58°.

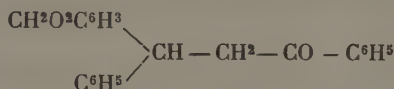
*Analyse :*

	Substance	0 g. 2230	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 6235	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1280	
	Trouvé p. 100		Calculé pour
			C <sup>18</sup> H <sup>18</sup> O <sup>3</sup>
C	76,25		76,59
H	6,37		6,38



ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIIUM  
SUR LA PIPÉRONALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$  *phénylméthylènedioxyphénylpropiophénone*.



Sur une solution de bromure de phénylmagnésium obtenu par l'action de 15 g. de magnésium sur 100 g. de bromure de phényle dissous dans l'éther anhydre, nous avons fait agir 126 g. de pipéronalacétophénone, ajoutée par petites portions à l'état solide.

La réaction, moins violente que dans les cas précédents, est parachevée par une ébullition de quelques heures.

La décomposition de magnésien a été faite par une solution de chlorure d'ammonium et la cétone qui en résulte est isolée par distillation dans le vide.

Elle bout vers 280° sous 14 mm. et par refroidissement se prend en masse.

Cristallisée dans l'éther, elle se présente en petits cristaux fondant à 97°.

Dans l'alcool à chaud elle se dissout facilement, mais par refroidissement se sépare sous forme d'huile qui ne tarde pas à se solidifier.

Le benzène la dissout très bien.

*Analyse :*

	I	II
Substance	0 g. 3455	0 g. 2075
CO <sup>2</sup>	1 g. 0055	0 g. 6070
H <sup>2</sup> O	0 g. 1700	0 g. 1030

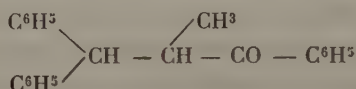
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>22</sup> H <sup>18</sup> O <sup>3</sup>
	I	II	
C	79,37	79,78	80,00
H	5,46	5,51	5,45

## DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES CÉTONES  $\beta\beta$   $\alpha\alpha$  SUBSTITUÉES

Les cétones  $\beta\beta$  substituées, préparées, comme il vient d'être exposé dans la première partie de notre travail, nous avons, pour les substituer en  $\alpha\alpha$ , employé la méthode générale à l'amidure de sodium.

$\beta\beta$  diphényl  $\alpha$  méthylpropiophénone <sup>(1)</sup>.



Dans un ballon muni d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant Vigreux, on introduit 150 g. de benzène anhydre exempt de thiophène, 75 g. de  $\beta\beta$  diphénylpropiophénone et 13 g. 5 d'amidure de sodium, réduit en poudre impalpable.

On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage presque plus d'ammoniaque.

L'amidure disparaît peu à peu, au fur et à mesure de la formation du dérivé sodé de la cétone, lequel reste en solution.

Au bout de 4 heures la réaction est terminée.

On laisse refroidir et on ajoute 55 g. d'iodure de méthyle. Après une heure de repos, on chauffe pour achever la réaction. L'iodure de sodium se dépose abondamment.

Après refroidissement on verse peu à peu de l'eau distillée dans le ballon.

La couche benzénique est lavée plusieurs fois avec de l'eau; on la sèche sur du sulfate de soude anhydre et on distille le benzène.

(1) Cette partie de notre travail a été publiée en collaboration avec Mme RAMART dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLXXIV, p. 1289 (1922).

La diphénylméthylpropiophénone est séparée par distillation dans le vide.

Elle bout à 254° sous 14 mm. Le liquide jaune qui distille, se prend en masse par refroidissement.

Recristallisée dans l'alcool-éther, elle se présente en prismes incolores, fondant à 102°-103° (non corrigé).

Pour cette même cétone, M. Kohler <sup>(1)</sup> donne comme point de fusion 105°.

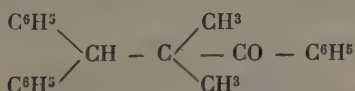
Aussi l'avons-nous préparée par sa méthode, c'est-à-dire en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la benzal-méthylacétophénone.

Le corps obtenu est en tous points identique à celui préparé par l'amidure de sodium.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 2800	
	CO <sub>2</sub>	0 g. 9015	
	H <sub>2</sub> O	0 g. 1714	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>20</sup> O
C	87,81		88,00
H	6,80		6,66

*ββ diphényl αα diméthylpropiophénone* <sup>(2)</sup>.



Pour réaliser la substitution du deuxième méthyle, il a fallu opérer au sein du toluène.

Sur la diphénylméthylpropiophénone sodée, obtenue par l'action de 5 g. d'amidure de sodium sur 30 g. de cétone dissoute dans 60 g. de toluène, nous avons fait agir 20 g. d'iode de méthyle.

Le produit cherché fond à 90°, après plusieurs cristallisations dans l'alcool.

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*

<sup>(2)</sup> Voir *C. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

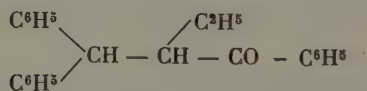
Cette substitution se fait difficilement et l'on obtient à peine 40 o/o du produit diméthylé pur et cristallisé. Dans les eaux mères, il reste un mélange du dérivé monométhylé de P. F. 103°, du dérivé diméthylé et peut-être même des produits de coupure du dérivé monométhylé. Comme il nous était très difficile de purifier ce mélange nous l'avons traité après rectification par un excès d'amidure de sodium au sein du xylène.

Dans ces conditions, il s'est formé des produits de scission du dérivé diméthylé que nous étudierons plus loin, tandis que la  $\beta\beta$  diphenyl  $\alpha$  méthylpropionophénone fondant à 103° a été régénérée.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 3215	
	CO <sup>2</sup>	1 g. 0330	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 2040	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>22</sup> H <sup>22</sup> O
C	87,63		87,89
H	7,05		7,00

*$\beta\beta$  diphenyl  $\alpha$  éthylpropionophénone.*



Cette cétone a été obtenue en éthylant la diphenylpropionophénone.

Sur 30 g. de celle-ci, dissoute dans 60 g. de benzène, nous avons fait réagir 4 g. 5 d'amidure de sodium et 20 g. d'iodure d'éthyle.

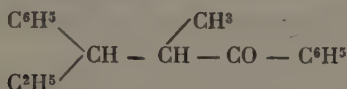
La diphenyléthylpropionophénone obtenue après les traitements décrits pour son homologue inférieur, a été recristallisée dans un mélange d'alcool et d'éther.

Elle fond à 118°.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 1980	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 6345	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1265	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>23</sup> H <sup>22</sup> O
C	87,40		87,89
H	7,09		7,00

*ββ phényléthyl α méthylpropiophénone.*



Nous avons employé 50 g. de phényléthylpropiophénone dissous dans 100 g. de benzène, sur lesquels nous avons fait réagir 9 g. d'amidure de sodium et, après sodation, 35 g. d'iode de méthyle.

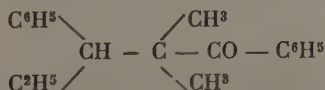
On chasse ensuite le benzène; il reste une huile qui passe sans laisser de résidus, à 194° sous 14 mm.

Cette huile laisse se déposer très difficilement, après plusieurs refroidissements dans un mélange de glace et sel, des cristaux qui fondent à 54°-55°. Ces cristaux sont très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, moins solubles dans la ligroïne.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 5245	
	CO <sup>2</sup>	1 g. 6355	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 3675	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>18</sup> H <sup>20</sup> O
C	85,04		85,71
H	7,78		7,93

*ββ phényléthyle αα diméthylpropiophénone.*



La cétone obtenue ci-dessus a été sodée et traitée par l'io-

de méthyle en vue d'obtenir la phényléthyldiméthylpropionophénone.

Sur 25 g. de cétone dissous dans 50 g. de toluène nous avons fait réagir 4 g. 5 d'amidure de sodium et 20 g. d'iode de méthyle.

L'huile qui reste après la distillation du benzène, est soumise à une rectification dans le vide.

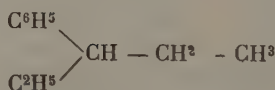
Sous 10 mm. nous avons séparé une portion qui passe avant 120°; puis le thermomètre monte à 180° et on recueille une deuxième portion entre 180° et 190°.

La première portion plusieurs fois redistillée et finalement rectifiée sur du sodium, nous a fourni un liquide mobile; limpide, d'odeur assez agréable qui bout vers 195° sous la pression atmosphérique.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 2240	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 7420	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 2155	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>11</sup> H <sup>16</sup>
C	90,34		89,20
H	10,68		10,80

C'est le carbure :



qui résulte de la coupure de la phényléthylméthylpropionophénone.

La deuxième partie constituée par la cétone diméthylée, redistillée, bout à 187° sous 10 mm.

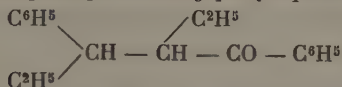
C'est une huile visqueuse que nous n'avons pas pu faire cristalliser.

*Analyse :*

Substance	0 g. 4510
CO <sup>2</sup>	1 g. 4135
H <sup>2</sup> O	0 g. 3370

	Trouvé p. 100	Calculé pour C <sup>19</sup> H <sup>22</sup> O
C	85,47	85,71
H	8,30	8,27

$\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha$  éthylpropiophénone <sup>(1)</sup>.



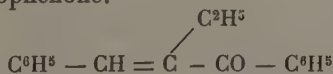
Sur la  $\beta\beta$  phényléthylpropiophénone, sodée, obtenue avec 70 g. de cétone et 12 g. 5 d'amidure de sodium dans 200 g. de benzène, nous avons fait réagir 50 g. d'iodure d'éthyle.

On chauffe jusqu'à ce que l'iodure de sodium ne se dépose plus. La solution benzénique lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur du sulfate de soude anhydre est soumise à la distillation.

Il reste une huile qui fractionnée dans le vide passe à 200° sous 15 mm. sans presque laisser de résidu. Le corps obtenu se prend en masse assez facilement, contrairement à ce qui s'est passé avec l'homologue inférieur.

La  $\beta\beta$  phényléthyl  $\alpha$  éthylpropiophénone cristallisée dans l'alcool, se présente en belles aiguilles qui fondent à 68°.

Nous avons préparé la même cétone en condensant la benzylidenbutyrophénone.



avec le bromure d'éthylmagnésium; les deux corps sont identiques.

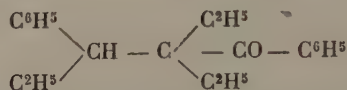
#### Analyse :

Substance	0 g. 2125
CO <sup>2</sup>	0 g. 6685
H <sup>2</sup> O	0 g. 1600

	Trouvé p. 100.	Calculé pour C <sup>19</sup> H <sup>22</sup> O
C	85,80	85,71
H	8,36	8,27

<sup>(1)</sup> Voir *G. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.



*ββ phényléthyl α diéthylpropiophénone* (1)

50 g. de ββ phényléthyl α éthylpropiophénone ont été sodés par 9 g. d'amidure de sodium au sein de 100 g. de toluène qui prend une teinte foncée presque noire. Sur la cétone sodée ainsi obtenue, nous avons fait réagir 35 g. d'iodure d'éthyle à l'ébullition pendant 5 heures. Au bout de ce temps la coloration de la solution passe au jaune clair.

La ββ phényléthyl α diéthylpropiophénone qui prend naissance, est isolée par fractionnement dans le vide.

Le même fait que dans la diméthylation de la ββ phényléthyl α méthylpropiophénone est à remarquer, à savoir : qu'à côté de la cétone diéthylée — produit normal de la réaction — on trouve un carbure résultant de la coupure de la molécule. Ce carbure, en faibles quantités d'ailleurs, distille avant la cétone ; nous avons pu en isoler une certaine quantité à la suite de plusieurs rectifications.

Il bout à 195° sous 760 mm.

C'est un liquide très mobile d'odeur forte et assez agréable.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 1950	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 6325	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1930	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>18</sup>
C	88,46		88,88
H	11,00		10,49

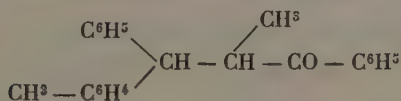
La cétone diéthylée, rectifiée dans le vide, est une huile visqueuse, bouillant à 180° sous 10 mm.

(1) *G. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 5255	
	CO <sup>2</sup>	1 g. 6420	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 4255	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>21</sup> H <sup>26</sup> O
C	85,21		85,71
H	8,99		8,84

*ββ phénylp. tolyl α méthylpropiophénone.*



Cette cétone a été préparée par l'action de 6 g. 5 d'amidure de sodium sur 40 g. de phénylparatolylpropiophénone et de 28 g. d'iodure de méthyle.

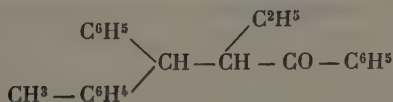
Après avoir distillé le benzène qui a servi de solvant, on obtient une huile qui se prend facilement en masse.

Recristallisée dans l'alcool, la *ββ* phénylparatolyl *α* méthylpropiophénone se présente en petits cristaux incolores qui fondent à 116°. Ils sont peu solubles dans l'éther et la ligroïne.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 2440	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 7805	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1570	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>23</sup> H <sup>28</sup> O
C	87,23		87,89
H	7,14		7,00

*ββ phénylp. tolyl α éthylpropiophénone.*



L'éthylation de la phényltolylpropiophénone s'obtient par

l'action de 4 g. 5 d'amidure de sodium sur 30 g. de cétone et 20 g. d'iodure d'éthyle. La réaction se passe au sein de 60 g. de benzène anhydre ; on chauffe 4 heures avant d'ajouter l'iodure d'éthyle et 3 heures après cette addition.

En éliminant le benzène, il reste, une huile qui se prend en masse.

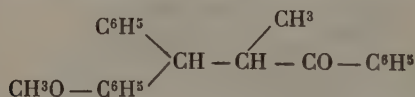
Recristallisée dans un mélange d'alcool-éther, la  $\beta\beta$  phénylparatolyl  $\alpha$  éthylpropiophénone fond à  $131^{\circ}$  et bout à  $252^{\circ}$  sous 12 mm.

Elle se présente en petits cristaux incolores peu solubles dans la ligroïne, solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène.

*Analyses :*

	I	II	
Substance	0 g. 3040	0 g. 2430	
CO <sup>a</sup>	0 g. 9695	0 g. 7755	
H <sup>2</sup> O	0 g. 1990	0 g. 1630	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>14</sup> O
	I	II	
C	86,97	87,03	87,32
H	7,27	7,45	7,59

*$\beta\beta$  phénylméthoxyphényl  $\alpha$  méthylpropiophénone.*



Comme dans les cas précédents, 33 g. de  $\beta\beta$  phénylméthoxyphénylpropiophénone sodés par 4 g. 5 d'amidure de sodium, sont traités par 20 g. d'iodure de méthyle.

Après plusieurs lavages, la solution benzénique séchée sur du sulfate de soude anhydre est soumise à la distillation pour chasser le benzène.

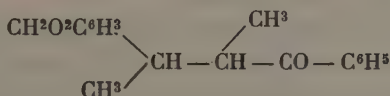
L'huile qui reste dissoute dans l'alcool, laisse déposer des cristaux qui fondent à  $128^{\circ}$ .

Peu soluble dans l'éther et la ligroïne, la  $\beta\beta$  phénylméthoxyphényl  $\alpha$  méthylpropiophénone est soluble dans l'alcool à chaud.

*Analyses :*

	I	II	
Substance	0 g. 3185	0 g. 2620	
CO <sup>2</sup>	0 g. 9705	0 g. 7970	
H <sup>2</sup> O	0 g. 1945	0 g. 1580	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup>
	I	II	
C	83,10	82,96	83,63
H	6,78	6,70	6,66

$\beta\beta$  méthylènedioxyphénylméthyl  $\alpha$  méthylpropiophénone.



Sur 50 g. de  $\beta\beta$  méthylènedioxyphénylméthylpropiophénone dissous dans 120 g. de benzène anhydre, nous avons fait agir 9 g. d'amidure de sodium à chaud pendant 4 heures. A la cétone sodée ainsi obtenue on ajoute 40 g. d'iodure de méthyle. On chauffe à l'ébullition pendant 5 heures, puis on soumet le produit au traitement habituel et on distille le benzène.

L'huile qui reste, rectifiée dans le vide, passe à 220° sous 11 mm. Dissoute dans un peu d'éther et d'éther de pétrole, elle cristallise très difficilement après plusieurs immersions dans un mélange réfrigérant de glace et sel.

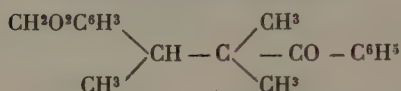
Les cristaux fondent à 70° ; mélangés avec de la cétone de laquelle on est parti, ils fondent à 55°.

La  $\beta\beta$  méthylènedioxyphénylméthyle  $\alpha$  méthylpropiophénone est très soluble dans l'éther et dans le benzène, moins soluble dans l'alcool et l'éther de pétrole.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 3225	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 9050	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1890	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>18</sup> O <sup>3</sup>
C	76,53		76,59
H	6,51		6,38

*ββ méthylènedioxyphénylméthyle  
αα diméthylpropiophénone.*



Sur 24 g. de la cétone obtenue précédemment, dissous dans 100 g. de toluène, nous avons fait réagir 5 g. d'amidure de sodium et 25 g. d'iode de méthyle.

Après le traitement habituel, nous avons recueilli par distillation dans le vide, d'abord une petite quantité d'un produit qui bout, sous 13 mm., avant 200°; puis une portion passant à 231° et constituée par la cétone cherchée.

La première portion redistillée sur du sodium nous a fourni quelques gouttes d'un produit mobile, incolore, d'une odeur assez agréable et qui passe vers 230° sous la pression atmosphérique.

C'est le carbure qui provient de la coupure de la cétone monométhylée, grâce à une réaction qui trouve son analogue dans celle déjà signalée pour la ββ phényléthyl α méthylpropiophénone.

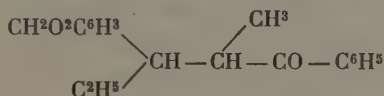
La ββ méthylènedioxyphénylméthyle αα diméthylpropiophénone est une huile visqueuse. Tous les essais faits pour la faire cristalliser ont été infructueux.

*Analyse :*

Substance	0 g. 4000
CO <sup>2</sup>	1 g. 1295
H <sup>2</sup> O	0 g. 2525

	Trouvé p. 100	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3$
C	77,01	77,02
H	7,01	6,75

$\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha$  méthylpropiophénone.



Cette cétone obtenue par méthylation de la  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthylpropiophénone est une huile qui distille à 236° sous 15 mm.

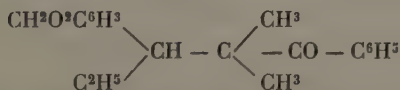
Même maintenue plusieurs semaines dans un mélange réfrigérant de glace et sel, elle ne cristallise pas.

Analyse :

Substance	0 g. 5755
CO <sup>2</sup>	1 g. 6235
H <sup>2</sup> O	0 g. 3510

	Trouvé p. 100	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3$
C	76,93	77,02
H	6,77	6,75

$\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha\alpha$  diméthylpropiophénone.



30 g. de la cétone obtenue précédemment ont été sodés au sein de 100 g. de toluène avec 4 g. 5 d'amidure de sodium. En ajoutant 20 g. d'iode de méthyle, on obtient la cétone diméthylée, que nous avons séparée par distillation.

Les premières portions qui distillent sont constituées par un liquide mobile qui bout avant 200° sous 11 mm. C'est le carbure qui résulte de la coupure de la cétone monosubstituée.

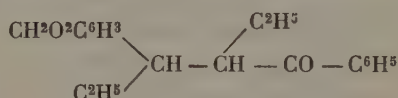
La  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha\alpha$  diméthylpropiophénone est une huile qui distille à  $235^\circ$  sous 11 mm.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 4675	
	CO <sup>2</sup>	1 g. 3200	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 3025	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>20</sup> H <sup>22</sup> O <sup>3</sup>
C	77,01		77,42
H	7,18		7,09

Le fait que cette cétone n'a pu être purifiée ni par cristallisation ni par distillation, nous fait craindre qu'elle ne soit souillée de l'homologue inférieur qu'aucun moyen ne nous a permis de différencier de celle-ci.

$\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha$  éthylpropiophénone.



Cette cétone a été obtenue par l'éthylation au moyen de l'iode d'éthyle de la  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthylpropiophénone préalablement sodée en milieu benzénique par l'amidure de sodium.

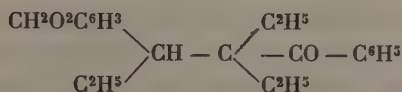
C'est une huile sans odeur, passant à  $234^\circ$ - $235^\circ$  sous 13-14 mm.

*Analyses :*

	I	II	
	Substance	0,5930	0,5185
	CO <sup>2</sup>	1,6865	1,4605
	H <sup>2</sup> O	0,3795	0,3300
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>20</sup> H <sup>20</sup> O <sup>3</sup>
	I	II	
C	77,56	76,82	77,42
H	7,11	7,07	7,09



*Essai de préparation de  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  
 $\alpha\alpha$  diéthylpropiophénone.*



Nous avons essayé de diétyler la  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha$  éthylpropiophénone, par la méthode habituelle ; nous avons obtenu d'une part un produit passant vers 130° sous 15 mm. et qui doit être un carbure résultant d'une coupure de la molécule ; d'autre part, un liquide huileux passant vers 230° sous la même pression.

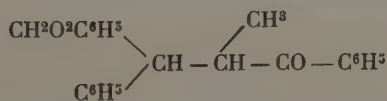
Ce liquide, que nous croyions être la cétone diéthylée cherchée, a été rectifié et analysé.

*Analyses :*

	I	II	III	
Susbtance	0,4440	0,3660	0,3590	
CO <sup>2</sup>	1,2470	1,0210	1,0070	
H <sup>2</sup> O	0,2940	0,2430	0,2385	
	Trouvé p. 100			Calculé pour C <sup>22</sup> H <sup>20</sup> O <sup>3</sup>
	I	II	III	
C	76,80	76,08	76,50	78,10
H	7,35	7,37	7,38	7,69

Les résultats analytiques obtenus montrent que la cétone cherchée est loin d'être pure et contient un produit de coupure.

*$\beta\beta$  méthylènedioxyphénylphényle  $\alpha$  méthylpropiophénone.*



70 g. de méthylènedioxyphénylphénylpropiophénone ont été sodés en milieu benzénique, avec 8 g. 5 d'amidure de

sodium. Quand la réaction est finie, c'est-à-dire quand l'ammoniaque ne se dégage presque plus, on laisse refroidir puis ajoute 40 g. d'iodure de méthyle et chauffe encore 5 heures.

La cétone méthylée, obtenue par distillation du benzène est purifiée par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther elle se présente en belles aiguilles, fondant à 128°.

*Analyse :*

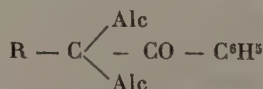
	Substance	0,1985	
	CO <sup>2</sup>	0,5840	
	H <sup>2</sup> O	0,1050	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>22</sup> H <sup>20</sup> O <sup>3</sup>
C	80,23		80,23
H	5,87		5,81

## TROISIÈME PARTIE

### ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM EN EXCÈS SUR LES PROPIOPHÉNONES $\beta\beta\alpha\alpha$ SUBSTITUÉES

Les cétones que nous avons préparées et décrites dans la deuxième partie de notre travail, contenant un atome de carbone quaternaire à côté du CO, sont capables de se scinder sous l'influence d'un excès d'amidure de sodium.

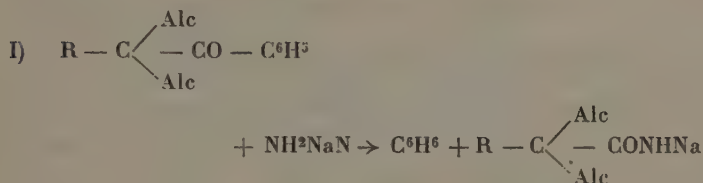
Or, MM. Haller et Bauer et M. Dumesnil <sup>(1)</sup>, travaillant sur des cétones de la forme :




---

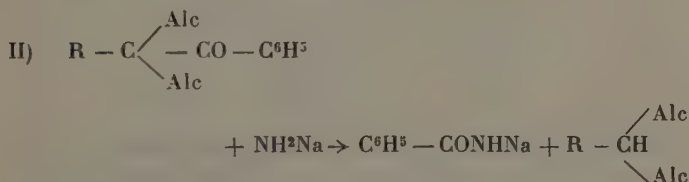
<sup>(1)</sup> HALLER et BAUER, *Cr.*, t. CLIII, p. 21 ; DUMESNIL, *Ann. de Ch.*, 9<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 70.

où R est un radical benzyl, xylyl, paraméthoxybenzyl, etc. ont démontré que la scission avait lieu dans le sens de l'équation :



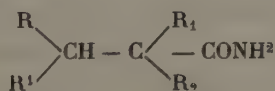
avec obtention des amides correspondantes.

La coupure en sens inverse :

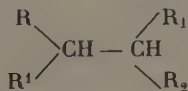


ne s'effectue qu'en faibles proportions.

Avec nos cétones  $\beta\beta\alpha\alpha$  substituées la réaction (II) est aussi importante que la réaction (I) et nous obtenons des quantités à peu près égales d'amides :

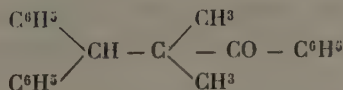


et de carbures :

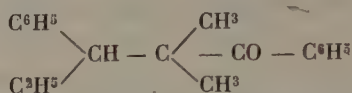


Nous avons fait agir l'amidure de sodium sur les trois cétones suivantes :

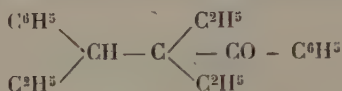
a)  $\beta\beta$  diphenyle  $\alpha\alpha$  diméthylpropiophénone :



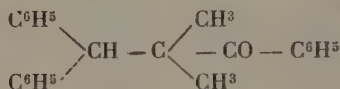
b)  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha\alpha$  diméthylpropiophénone.



c)  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha\alpha$  diéthylpropiophénone.



*Action de l'amidure de sodium sur la  $\beta\beta$  diphenyl- $\alpha\alpha$  diméthylpropiophénone.*



Quand on traite la diphenyldiméthylpropiophénone par un excès d'amidure de sodium en milieu benzénique ou toluénique elle n'est presque pas attaquée ; mais au sein du xylène, après une ébullition assez prolongée, on obtient la coupure de la molécule.

Dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> on introduit 31 g. de diphenyldiméthylpropiophénone et 100 g. de xylène anhydre. On ajoute 10 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On adapte au ballon un réfrigérant à reflux et on chauffe le mélange au bain métallique.

Quand la température d'ébullition du xylène est atteinte, il se produit une réaction assez violente. Il se dégage une petite quantité d'ammoniaque, mais au bout de quelques instants l'ébullition se régularise ; on la maintient pendant 5 heures.

Après le refroidissement on verse dans le ballon de l'eau distillée, goutte à goutte ; l'amidure de sodium en excès est

---

(1) *G. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

détruit, et la solution xylénique qui avait une consistance très visqueuse et une coloration presque noire, s'échauffe.

Elle devient plus fluide, puis au fur et à mesure qu'on ajoute l'eau, il se forme un précipité dont la masse remplit presque tout le ballon.

On continue à ajouter de l'eau, la majeure partie du précipité se dissout et la couche xylénique se sépare. On décante :

On obtient ainsi : 1<sup>o</sup> une solution alcaline aqueuse ;

2<sup>o</sup> une solution xylénique tenant en suspension un corps cristallin.

La première, acidifiée laisse déposer un mélange d'acide benzoïque et d'un acide fondant, après purification, à 134°.

Quant à la solution xylénique, on la filtre pour séparer le produit solide blanc de P. F. 206°.

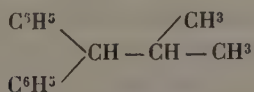
Le liquide, débarrassé de ce composé insoluble, a été séché, puis rectifié.

On obtient finalement :

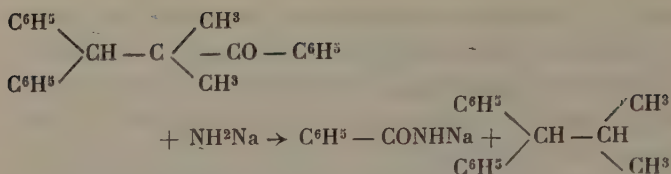
A) de 130° à 200°, sous 14 mm. un liquide mobile, jaunâtre.

B) de 200° à 250°, sans que le thermomètre s'arrête à une température fixe, un produit visqueux impur.

A) *αα diphényl β méthylpropane.*



La portion de 130° à 200° distillée plusieurs fois, et en dernier lieu sur du sodium, donne un produit mobile, incolore, très peu odorant, et qui bout à 145°, sous 13 mm., et auquel l'analyse assigne la formule de l'*αα diphényl β méthylpropane*, résultant de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :

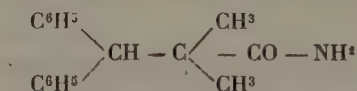


En effet, l'analyse nous a donné :

Substance	0 g. 3340	
CO <sup>2</sup>	1 g. 1135	
H <sup>2</sup> O	0 g. 2495	
	Trouvé p. 100	Calculé pour C <sup>16</sup> H <sup>18</sup>
C	90,92	91,43
H	8,30	8,57

D'autre part la benzamide a été décélée dans le résidu que laisse la distillation : elle a été caractérisée par son point de fusion (128°) de plus par saponification, elle a donné de l'acide benzoïque fondant à 120°.

B)  $\beta\beta$  diphenyl  $\alpha\alpha$  diméthylpropionamide.



La portion 200°-250°, redistillée fournit un produit visqueux, impur.

Des essais de cristallisation ne donnent que quelques cristaux d'un corps blanc, fondant vers 120° contenant de l'azote et dont le point de fusion 118°-120° s'abaisse quand on le mélange avec de la benzamide.

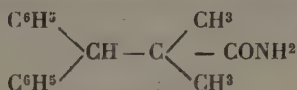
Ce produit ne peut être que la  $\beta\beta$  diphenyl  $\alpha\alpha$  diméthylpropionamide, résultat de la coupure normale de la cétone mise en œuvre.

Pour nous en assurer, nous avons saponifié le produit brut avec de la potasse alcoolique et avons obtenu un acide parfaitement cristallisé, fondant à 134° et identique à celui que nous avons obtenu à côté de l'acide benzoïque dans les

eaux mères alcalines et que nous avons mentionné plus haut.

Une partie de ce dernier a été transformée en chlorure acide par  $\text{SOCl}_2$ , et sans essayer d'isoler ce chlorure, il a été traité par une solution d'ammoniaque dans de l'éther anhydre. Nous avons obtenu ainsi l'amide bien pure qui cristallise dans le mélange éther-éther de pétrole, en aiguilles blanches, fondant à  $122^\circ$ , solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, moins solubles dans la ligroïne. Cette amide s'est montrée identique au produit fondant vers  $120^\circ$  mentionné plus haut.

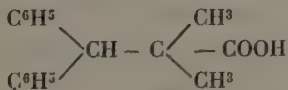
L'analyse lui assigne la formule de l'amide :



*Analyse :*

Substance	0 g. 2015	
$\text{CO}_2$	0 g. 6010	
$\text{H}_2\text{O}$	0 g. 1385	
	Trouvé p. 100	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{ON}$
C	81,34	80,63
H	7,63	7,51

*Acide  $\beta\beta$  diphényl  $\alpha\alpha$  diméthylpropionique.*



Comme nous l'avons dit plus haut, nous avons obtenu d'une part cet acide mélangé à de l'acide benzoïque, en acidifiant les eaux mères alcalines et d'autre part, en saponifiant avec de la potasse alcoolique l'amide impure.

Le produit brut a été purifié par transformation en sel de soude, sursaturation de ce sel par l'acide chlorhydrique et cristallisation du précipité dans l'alcool.



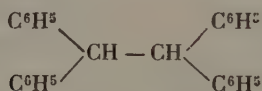
Le produit pur se présente en gros cristaux fondant à 134°.

*Analyse :*

Substance	0 g. 1760	
CO <sup>2</sup>	0 g. 5165	
H <sup>2</sup> O	0 g. 1120	
	Trouvé p. 100	Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup>
C	80,03	80,31
H	7,07	7,08

Ce même acide avait déjà été préparé par M. Nef (1), lequel indique aussi 134° comme point de fusion, en chauffant pendant 5 heures à 190°-220°, un mélange de benzophénone et d'isobutylate de sodium.

C) *Tétraphényléthane.*



Il restait à examiner le produit solide, assez abondant d'ailleurs, insoluble dans le xylène, et que nous avons séparé par essorage.

Purifié, il fond à 208°.

*Analyses :*

	I	II	
Substance	0 g. 1955	0 g. 2300	
CO <sup>2</sup>	0 g. 6615	0 g. 7805	
H <sup>2</sup> O	0 g. 1180	0 g. 1385	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>26</sup> H <sup>22</sup>
	I	II	
C	92,28	92,64	93,41
H	6,71	6,69	6,59

(1) NEF. A., 318, p. 184.

Or, ces chiffres sont très rapprochés de ceux donnés par la théorie pour le tétraphényléthane (C o/o 93,41 et H o/o 6,59) lequel fond à 209.

Bien mieux, notre corps mélangé à du tétraphényléthane, n'en abaisse pas le point de fusion ; nous pouvons donc affirmer que c'est du tétraphényléthane.

Sa présence en quantité importante est assez difficile à expliquer. Nous rappellerons qu'une réaction semblable a été observée par M. Klingelmann <sup>(1)</sup> et M<sup>me</sup> Ramart-Lucas <sup>(2)</sup> qui préparant la diphenylacétophénone, ont obtenu, comme produit secondaire le triphénylméthane :

Ces savants faisaient réagir le chlorure de l'acide diphenylacétique sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium : la diphenylacétophénone attendue se forme bien

mais on a en même temps du diphenylméthane  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{CH}^2 \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$  et

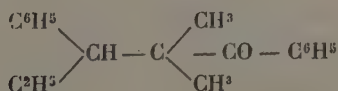
du triphénylméthane  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{CH}^1 - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ .

S'il nous est permis d'émettre ici une hypothèse, nous dirons ceci : dans la scission de la molécule on peut suppo-

ser que le groupement  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{CH} - \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ , assez lourd, reste

inattaqué et que la valence libre du carbone se sature par la valence correspondant de ce même groupement d'une autre molécule.

*Action de l'amidure de sodium sur la  $\beta\beta$  phényléthyl  $\alpha\alpha$  diméthylpropiophénone.*



<sup>(1)</sup> KLINGELMANN. *Ann. Chem.*, t. CCLXXV, p. 88.

<sup>(2)</sup> M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS. *Ann. Ch.*, 8<sup>e</sup> série, t. XXX, p. 414.

30 g. de  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha\alpha$  diméthylpropiophénone dissous dans 100 g. de xylène, auxquels on ajoute 10 g. d'amidure de sodium pulvérisé, sont chauffés à l'ébullition pendant 5 heures.

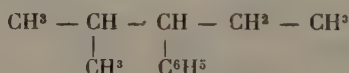
La liqueur devient noire. Après refroidissement on fait tomber dans le ballon de l'eau goutte à goutte, en agitant. Le précipité qui apparaît au commencement se dissout dans l'excès d'eau. On décante la solution xylénique, on la lave, on la sèche et on la distille, comme à l'ordinaire. Les eaux mères alcalines acidifiées ont laissé déposer de l'acide benzoïque.

La distillation de la liqueur xylénique a donné les portions suivantes :

A) qui passe entre 80° et 150° sous 11 mm. et

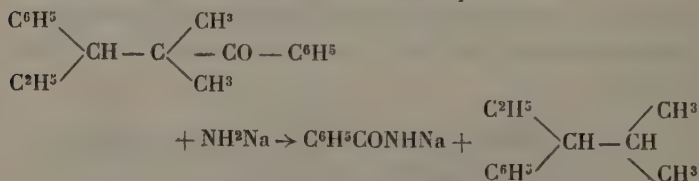
B) de 175° à 190° sous 11 mm.

A) 2 méthyle 3 phénylpentane.



La portion 80°-150° distillée plusieurs fois et finalement sur du sodium, donne un produit très odorant, mobile, incolore et qui bout à 200° à la pression atmosphérique.

Nous l'avons reconnu être le carbure qui résulte de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :

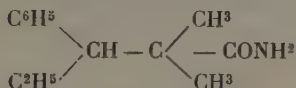


c'est-à-dire du phényl 3. méthyl 2. pentane.

En effet, l'analyse nous a donné des chiffres suivants :

Substance	0 g. 2135
CO <sup>2</sup>	0 g. 6915
H <sup>2</sup> O	0 g. 2075

	Trouvé p. 100	Calculé pour $C^{12}H^{18}$
C	88,33	88,88
H	10,81	11,12

B)  $\beta\beta$  phényléthyl  $\alpha\alpha$  diméthylpropionamide.

La portion 150°-195°, redistillée nous a fourni un produit visqueux, jaunâtre, bouillant vers 180° sous 11 mm.

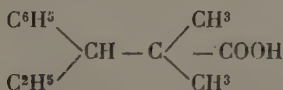
Des essais de cristallisation n'ont donné aucun résultat, mais par saponification nous avons obtenu l'acide  $\beta\beta$  phényléthyl  $\alpha\alpha$  diméthylpropionique ; celui-ci transformé en chlorure par  $SOCl_2$ , donne avec l'ammoniaque l'amide phényléthyl diméthylpropionique à l'état pur.

C'est une huile visqueuse, d'un aspect vitreux, soluble dans tous les solvants organiques.

*Analyse:*

Substance	0 g. 1880
CO	0 g. 5195
HO	0 g. 1515

	Trouvé p. 100	Calculé pour $C^{13}H^{19}ON$
C	75,36	76,10
H	8,95	9,30

Acide  $\beta\beta$  phényléthyl  $\alpha\alpha$  diméthylpropionique.

Pour la saponification de l'amide signalée ci-dessus nous avons employé les deux procédés suivants :

a) D'après les indications de M. Bouveault <sup>(1)</sup>, 5 g. d'amide sont dissous dans 50 g. d'acide sulfurique concentré. Après avoir refroidi ce mélange dans la glace, on ajoute par petites portions 2 g. de nitrite de soude, dissous dans très peu d'eau.

Il se dégage des vapeurs nitreuses et de l'azote; pour achever la réaction on chauffe au bain-marie à 60° pendant une heure, après quoi la solution sulfurique est versée sur de la glace.

On extrait à l'éther. L'acide phényléthyldiméthylpropionique est séparé de l'acide benzoïque qui l'accompagne, par l'eau chaude. Pour le purifier, on le transforme en sel de soude et reprécipite par l'acide chlorhydrique. On le fait cristalliser dans la ligroïne. Par ce procédé la saponification n'est pas complète, aussi avons-nous fait appel à la saponification en tubes scellés.

b) 5 g. d'amide sont chauffés pendant 8 heures en tube scellé à 130° avec 10 g. d'acide acétique et 10 g. d'acide chlorhydrique.

Après refroidissement le tube est ouvert avec les précautions ordinaires. Le contenu est versé dans une ampoule à décantation et l'acide phényléthyldiméthylpropionique est extrait à plusieurs reprises à l'éther. Les solutions étherées, recueillies sont lavées à l'eau distillée, puis agitées avec une solution du carbonate de sodium à 10 o/o.

Précipité par l'acide chlorhydrique, l'acide  $\beta\beta$  phényléthyl  $\alpha\alpha$  diméthylpropionique est mis à cristalliser dans la ligroïne. Il se présente sous la forme de petits cristaux, fondant à 82° solubles dans tous les solvants organiques.

#### *Analyse :*

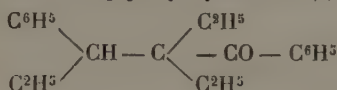
Substance	0 g. 2215
CO <sup>2</sup>	0 g. 6135
H <sup>2</sup> O	0 g. 1755

---

(1) BOUVEAULT. *Bt.* [3], 9, p. 370.

	Trouvé p. 100	Calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$
C	75,53	75,72
H	8,80	8,73

*Action de l'amidure de sodium sur la  $\beta\beta$  phényléthyl  
 $\alpha\alpha$  diéthylpropiophénone (1).*



30 g. de  $\beta\beta$  phényléthyl  $\alpha\alpha$  diéthylpropiophénone dissous dans 100 g. de xylène sont chauffés au réfrigérant à reflux, en présence de 10 g. d'amidure de sodium.

Après 5 heures de chauffage, la liqueur xylénique est traitée comme à l'ordinaire :

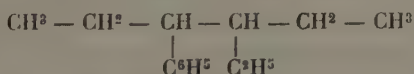
Les eaux mères alcalines acidifiées laissent déposer un mélange d'acide benzoïque et d'un acide fondant après purification à  $68^{\circ}$ - $69^{\circ}$ .

En distillant le xylène, on sépare dans le vide deux portions :

A) Une première qui distille jusqu'à  $150^{\circ}$  sous 11 mm. ;

B) Une seconde qui passe de  $150^{\circ}$  à  $190^{\circ}$  sous 11 mm.

A) 3 phényle-4 éthyle hexane



La première portion distillée plusieurs fois, fournit un produit mobile, incolore, d'une odeur agréable et qui bout à  $205^{\circ}$  à la pression atmosphérique.

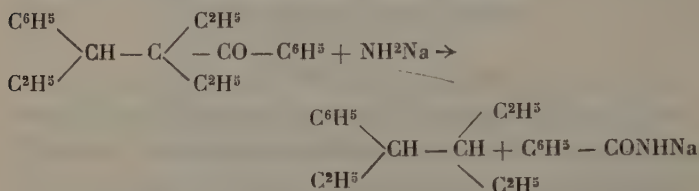
L'analyse donne :

Substance	0 g. 3020
CO <sup>2</sup>	0 g. 9745
H <sup>2</sup> O	0 g. 3150

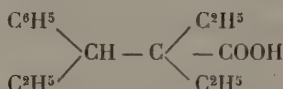
(1) *C. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

	Trouvé p. 100	Calculé pour C <sup>14</sup> H <sup>22</sup>
C	88,00	88,42
H	11,59	11,58

C'est donc le carbure qui résulte de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :



B) *Acide ββ phényléthyl αα diéthylpropionique.*



La portion 150<sup>0</sup>-190<sup>0</sup> sous 11 mm. distillée nous a fourni un liquide sirupeux, un peu jaunâtre, qui bout vers 185<sup>0</sup>; soumis à la saponification en tube scellé, en présence des acides acétique et chlorhydrique, il donne un corps solide qui cristallisé dans l'éther-éther de pétrole fond à 68<sup>0</sup>-69<sup>0</sup>. Les chiffres de l'analyse concordent avec ceux donnés par la théorie pour l'acide ββ phényléthyl αα diéthylpropionique.

*Analyse :*

	Substance	0 g. 2215	
	CO <sup>2</sup>	0 g. 6175	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 1790	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>15</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup>
C	76,03		76,82
H	8,97		9,40



*Action de l'amidure de sodium sur la  $\beta\beta$  diphényle  
 $\alpha$  éthylpropiophénone.*

A propos de cette cétone, nous avons signalé dans la deuxième partie de ce travail la difficulté rencontrée dans la substitution par un radical aliphatique du deuxième hydrogène du carbone voisin du groupement CO.

Au sein du toluène on retrouve intégralement la cétone monosubstituée en  $\alpha$  non transformée, mais on obtient en même temps un liquide mobile qui bout presque 100 degrés plus bas que la cétone et auquel l'analyse assigne la constitution d'un carbure.

Nous avons dès lors pensé à faire réagir l'amidure de sodium sur une cétone monosubstituée en  $\alpha$  au sein du xylène; un chauffage plus énergique, pouvant déterminer une coupure plus marquée.

30 g. de  $\beta\beta$  diphényle  $\alpha$  éthylpropiophénone dissous dans 100 g. de xylène, ont été chauffés à reflux, en présence de 10 g. d'amidure de sodium pendant 5 heures.

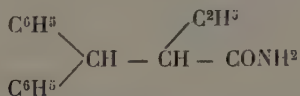
La liqueur se colore fortement. On laisse refroidir, et on ajoute de l'eau avec précaution.

La couche xylénique contient en suspension un corps solide qu'on sépare par essorage. On distille le xylène: il reste une huile qu'on fractionne dans le vide.

On a finalement :

- A) le corps solide séparé par l'essorage de xylène ;
- B) une portion qui bout à 120° 200° sous 14 mm. ;
- C) une portion bouillant de 200° à 250° sous 14 mm.

A)  $\beta\beta$  diphényle  $\alpha$  éthylpropionamide.



Le produit solide séparé par essorage, a été recristallisé dans l'alcool à 95°.

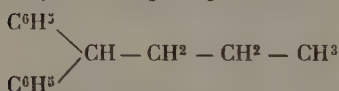
Il se présente en beaux cristaux incolores, solubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 151°.

Les chiffres des analyses concordent avec ceux de l'amide  $\beta\beta$  diphényle  $\alpha$  éthylpropionique.

*Analyses :*

	I	II
Substance	0 g. 2120	0 g. 2020
CO <sup>2</sup>	0 g. 6180	0 g. 5910
H <sup>2</sup> O	0 g. 1475	0 g. 1405
	Trouvé p. 100	Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>19</sup> ON
	I	II
C	79,50	79,79
H	7,73	7,73
		80,63
		7,51

B) 2. 2 diphénylbutane.



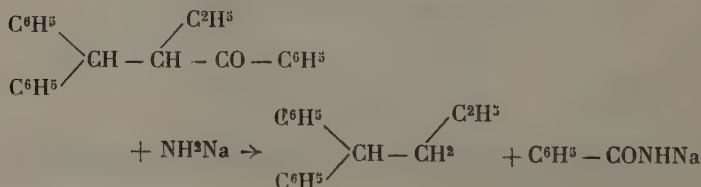
La portion 122°-200° distillée plusieurs fois, nous a fourni un produit qui bout à 152° sous 10 mm.

C'est un liquide mobile, doué d'une odeur de carbure.

L'analyse nous a conduit aux chiffres :

	Substance	0 g. 3130	
	CO <sup>2</sup>	1 g. 0470	
	H <sup>2</sup> O	0 g. 2365	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C <sup>16</sup> H <sup>16</sup>
		I	
C	91,23		91,43
H	8,39		8,57

C'est le carbure qui résulte de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :



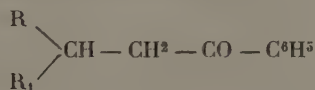
Ce résultat est confirmé par la saponification du résidu laissé par la distillation. Cette saponification donne de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

C) La portion qui bout de 200° à 250° sous 14 mm., dissoute dans le mélange éther-éther de pétrole, laisse déposer des cristaux  $\beta\beta$  diphenyléthylpropiophénone non transformée.

### CONCLUSION

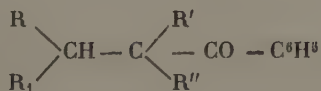
En résumé, dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'action de dérivés organomagnésiens sur la benzalacétophénone et la pipéronalacétophénone.

Nous avons ainsi préparé une série de cétones de la famille des propiophénones substituées en  $\beta\beta$ .



R étant un radical aromatique, phényle ou méthylènedioxyphényle ; R' un radical aromatique ou aliphatique.

Dans la deuxième partie nous avons substitué en  $\alpha\alpha$  les susdites cétones au moyen de l'amidure de sodium et des iodures de méthyle ou éthyle; nous avons ainsi préparé les corps de forme :

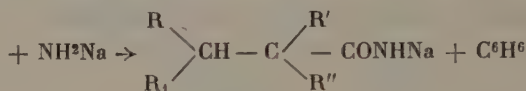
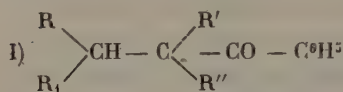


R' et R'' étant un radical méthyle ou éthyle.

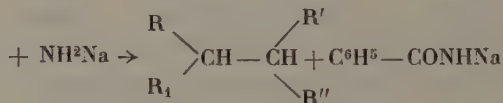
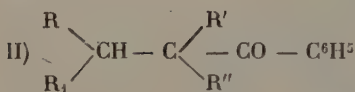
Nous avons pu constater que dans le cas où R et R<sub>1</sub> sont des radicaux aromatiques, la deuxième substitution en  $\alpha$  se fait très difficilement.

Dans la troisième partie nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium sur les cétones  $\beta\beta$   $\alpha\alpha$  substituées. La

coupure de ces cétones se fait dans les deux sens possibles et en mêmes proportions :

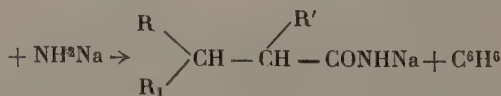
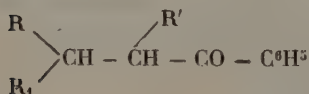


et

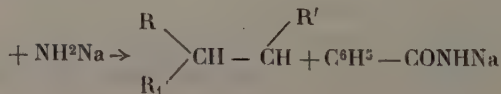
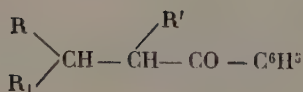


Les acides propioniques  $\beta\beta$   $\alpha\alpha$  substitués se préparent facilement par ce procédé.

Enfin nous avons étudié l'action d'un excès d'amidure de sodium sur une cétone monosubstituée en  $\alpha$ , à une température plus élevée : dans ces conditions la cétone, quoique monosubstituée se scinde et la coupure a lieu dans les deux sens possibles.



et



On trouve bien comme produits de la réaction, l'amide et le carbure.

Au cours de ces synthèses nous avons préparé les composés suivants qui n'étaient pas encore connus :

- 1) benzaléthylacétophénone.
- 2)  $\beta\beta$  phényltolylpropionophénone.
- 3)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphénylméthylpropionophénone.
- 4)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthylpropionophénone.
- 5)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphénylphénylpropionophénone.
- 6)  $\beta\beta$  diphenyle  $\alpha$  diméthylpropionophénone.
- 7)  $\beta\beta$  diphenyle  $\alpha$  éthylpropionophénone.
- 8)  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha$  méthylpropionophénone.
- 9)  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha$  diméthylpropionophénone.
- 10)  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha$  éthylpropionophénone.
- 11)  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha$  diéthylpropionophénone.
- 12)  $\beta\beta$  phényltolyle  $\alpha$  méthylpropionophénone.
- 13)  $\beta\beta$  phényltolyle  $\alpha$  éthylpropionophénone.
- 14)  $\beta\beta$  phénylméthoxyphényle  $\alpha$  méthylpropionophénone.
- 15)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphénylméthyle  $\alpha$  méthylpropionophénone.
- 16)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphénylméthyle  $\alpha$  diméthylpropionophénone.
- 17)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha$  méthylpropionophénone.
- 18)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha$  diméthylpropionophénone.
- 19)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphényléthyle  $\alpha$  éthylpropionophénone.
- 20)  $\beta\beta$  méthylènedioxyphénylphényle  $\alpha$  méthylpropionophénone.
- 21)  $\beta\beta$  diphenyl  $\alpha$  diméthylpropionamide.
- 22) 1 diphenyl 2 méthylpropane.
- 23) 2 méthyle 3 phénylpentane.
- 24)  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha$  diméthylpropionamide.
- 25) 3 éthyle 4 phénylhexane.

- 26) ac.  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha\alpha$  diméthylpropionique.
- 27) ac.  $\beta\beta$  phényléthyle  $\alpha\alpha$  diéthylpropionique.
- 28)  $\beta\beta$  diphényle  $\alpha$  éthylpropionamide.

Comme nous l'avons fait remarquer au cours de ce travail les composés (9) et (18) n'ayant pu être purifiés ni par cristallisation ni par distillation fractionnée nous faisons toute réserve en ce qui concerne leur pureté.

---

*Le Gérant : F. AMIRAULT.*

---

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.

# ACTION DU BROME SUR LES ACIDES MÉTHYLCOUMARIQUE ET MÉTHYLCOUMARINIQUE

Par Einar BILLMANN et Hakon LUND

---

( 12-10-1922 )

---

## PARTIE GÉNÉRALE

1. INTRODUCTION. — *L'acide  $\alpha$ - $\beta$ -dibromométhylmélilotique* (Réaction  $A \rightarrow C$ ,  $B \rightarrow C$  et  $C \rightarrow A$ ). — Dans un mémoire précédent l'un de nous a montré que la réaction principale d'une solution aqueuse de brome sur une espèce chimique éthylénique n'est pas une addition de brome mais une fixation d'acide hypobromeux HO.Br sur la double liaison <sup>(1)</sup>. Ceci s'explique par le fait que, en solution aqueuse, le brome est partiellement hydrolysé suivant l'équation d'équilibre.



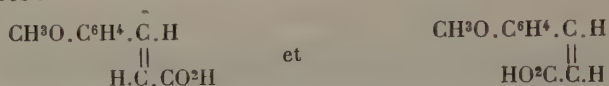
Mais, comme ce n'est qu'une partie infime de la quantité totale du brome qui est ainsi hydrolysée, il faut admettre que la vitesse de l'addition de HOBr est incomparablement plus grande que celle de l'addition de Br<sup>2</sup>.

---

(<sup>1</sup>) BILLMANN, *Rec. d. trav. chim. d. P.-B.*, 36, 313 (1918).



Le présent mémoire traitera principalement des combinaisons provenant de l'action du brome, soit en solution anhydre, soit en solution aqueuse, sur les deux acides isomères :



Ac. méthylcoumarique                      Ac. méthylcoumarinique.  
dont l'isomérisie est du même genre que celle des acides fumarique et maléique.

Les acides saturés provenant de l'addition de deux atomes de brome aux deux acides non saturés sont des dérivés de l'acide méthylmélilotique



qui nous servira de base pour la nomenclature employée ci-dessous.

Nos recherches embrassent soit des espèces chimiques déjà connues, soit des espèces nouvelles. On trouvera réunis dans le tableau ci-dessous tous les corps et toutes les réactions qui ont fait l'objet de ce travail. Les espèces chimiques déjà décrites, sont imprimées en italiques et les transformations connues antérieurement à ce travail sont indiquées par des flèches pointillées. Toutes les autres combinaisons et réactions n'ont pas été décrites jusqu'ici, et leur ensemble fait connaître la constitution des diverses espèces chimiques en question. Pour faciliter le renvoi au tableau nous avons représenté par des lettres majuscules les formules des diverses combinaisons.

Considérons d'abord l'action du brome, en solution anhydre, sur les acides méthylcoumarique et méthylcoumarinique (réactions  $A \rightarrow C$  et  $B \rightarrow C$ ). Les constitutions stériques de ces deux acides font prévoir la formation de deux isomères : acides  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromo-méthylmélilotiques. Perkin<sup>(1)</sup> indi-

(<sup>1</sup>) *J. Chem. Soc.*, 39, 420 (1881).



que la formation de deux acides différents, tandis que Fittig et Ebert <sup>(1)</sup>, puis Werner <sup>(2)</sup> ont trouvé que les deux acides éthyléniques isomères ne forment qu'un seul produit bibromé fondant à 168°-170°. D'autre part, Stoermer <sup>(3)</sup> pense que l'addition de brome à l'acide méthylcoumarinique donne naissance à deux isomères, mais il n'a réussi à isoler qu'un seul acide à l'état pur. Cet acide fond à 170°. Quand à nous, en étudiant l'addition du brome aux deux acides éthyléniques, nous avons obtenu l'acide de point de fusion 170° avec un rendement de 95 o/o de la théorie, ce qui nous fait supposer, ou que l'acide isomère ne se forme qu'en quantité infime, ou qu'il se transforme vite en acide fondant à 170°. Nous ajouterons que nous avons étudié cette addition de brome, soit à la lumière solaire, soit dans une chambre noire.

On sait que les additions de brome à des combinaisons éthyléniques ne sont pas toujours des réactions simples. Or, tandis que l'addition de deux groupements OH à l'acide fumarique et à l'acide maléique donne naissance respectivement à l'acide racémique et à l'acide mésotartrique (grâce à une simple ouverture de l'une des deux liaisons du groupement éthylénique), l'addition de brome aux mêmes acides s'effectue d'une manière tout à fait inverse : l'acide fumarique donne, en effet, l'acide bibromosuccinique (forme méso), tandis que l'acide maléique donne l'acide isobibromosuccinique racémique. Voilà pourquoi les transformations  $A \rightarrow C$  et  $B \rightarrow C$  ne nous permettent point de fixer la configuration de l'acide C. Dans le cas des deux acides bibromosucciniques isomères, Holmberg <sup>(4)</sup> a résolu la question stérique en dédoublant l'acide bibromé provenant de l'acide maléique en deux acides optiquement actifs. Ce procédé

---

<sup>(1)</sup> *Lieb. Ann.*, 216, 160 (1882).

<sup>(2)</sup> *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 39, 29 (1906).

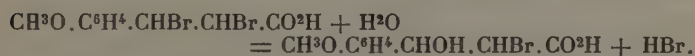
<sup>(3)</sup> *Ibid.*, 44, 1846 (1911).

<sup>(4)</sup> *Svensk kem. Fidskrift*, 1911, p. 128.

n'est pas applicable à l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromo-méthylmélilotique et à son stéréoisomère hypothétique puisque les deux acides isomères dont il s'agit, doivent être racémiques.

Quelle que soit la configuration de l'acide bibromé provenant et de l'acide méthylcoumarique et de l'acide méthylcoumarinique par l'addition de brome : si on le traite par la poudre de zinc, il perd ses deux atomes de brome et il ne se forme que l'acide méthylcoumarique (réaction  $C \rightarrow A$ ).

2. *Les acides  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxy-méthylmélilotique et  $\beta$ -anisyl- $\alpha$ -bromo-acrylique; monobromométhoxystyrolène* (Réactions  $C \rightarrow D$ ,  $D \rightarrow F$ ,  $D \rightarrow C$  et  $C \rightarrow H$ ). — L'acide bibromométhylmélilotique est extrêmement sensible à l'action de l'eau, qui le transforme par hydrolyse ( $C \rightarrow D$ ) en acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxy-méthylmélilotique :



Nous pensons que le groupement hydroxyle se substitue au brome en  $\beta$ . En effet nous avons pu priver l'acide d'une molécule d'eau en le transformant en un acide non saturé (réaction  $D \rightarrow F$ ). Or, la constitution de l'acide non saturé doit être

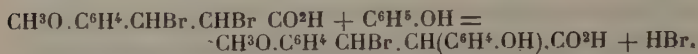


Le composé obtenu était identique à un acide de la même composition obtenu par Perkin <sup>(1)</sup> en traitant l'acide bibromométhylmélilotique par une solution aqueuse de potasse très concentrée (réaction  $C \rightarrow F$ ). Voici d'ailleurs une réaction qui confirme la constitution supposée pour l'acide bromo hydroxy-méthylmélilotique : si l'on chauffe à 130° un mélange de cet acide et de phénol, il se dégage HBr. Mais, d'après les recherches de Stoermer <sup>(2)</sup>, on sait, que l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique, chauffé avec du phé-

(1) *J. Chem. Soc.*, 39-422 (1881).

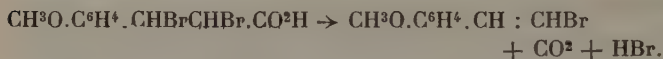
(2) STÖRMER et FRIEMEL, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 44-1838 (1911).

nol, échange l'atome de brome en position  $\alpha$ , mais non celui en position  $\beta$ , contre le groupement  $-C^6H^4.OH$ , d'après la réaction :

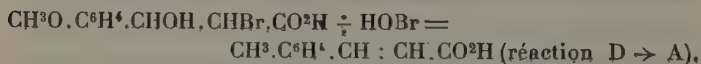


La réaction  $D \rightarrow C$ , c'est-à-dire la réaction inverse de l'hydrolyse de l'acide bibromé, s'effectue aisément en traitant l'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxy-méthylmélilotique, avec une solution assez concentrée de  $HBr$  dans l'acide acétique pur.

La réaction  $C \rightarrow D$  se produira, si l'on traite par l'eau, à la température ordinaire, l'acide bibromé; mais, en employant de l'eau bouillante, on observe un dégagement d'acide carbonique, et le produit principal de la réaction est un styrolène bromé (réaction  $C \rightarrow H$ ) :



Nous avons traité l'acide bromohydroxyméthylmélilotique par la poudre de zinc, nous attendant à obtenir ainsi l'acide  $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique  $CH^3O.C^6H^4.CHOH.CH^2.CO^2H$ . Mais, le produit provenant de cette opération, n'était pas cet acide, mais l'acide méthylcoumarique, formé par la réaction totale



Néanmoins nous pensons, que la réaction primaire est une nouvelle substitution du brome à l'hydrogène donnant naissance à l'acide hydroxyméthylmélilotique, qui, comme nous le verrons plus loin, perdra aisément de l'eau en formant l'acide méthylcoumarique.

3. *Les acides  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique et 5-bromo-2-méthoxybenzoïque* (Réactions  $A \rightarrow G$ ,  $B \rightarrow G$ ,  $D \rightarrow E$ ,  $E \rightarrow G$ ,  $G \rightarrow O$ ,  $E \rightarrow O$ ). — L'acide bibromométhyl-

mélilotique, provenant de l'action du brome en solution anhydre, soit sur l'acide méthylcoumarique, soit sur l'acide méthylcoumarinique, ne contient du brome que dans la chaîne latérale, tandis que le noyau benzénique n'est pas attaqué par ce métalloïde. Si, au contraire, on se sert d'une solution aqueuse de brome, on observera une action, non seulement sur la chaîne latérale, mais en même temps sur le noyau. Nous étions en train d'examiner ces phénomènes, quand parut un mémoire de Read et Andrews<sup>(1)</sup> sur le même sujet. Ces auteurs ont montré qu'en faisant arriver un courant de vapeur de brome dans une suspension aqueuse d'acide méthylcoumarique ou méthylcoumarinique, il se forme un acide, qu'ils supposent être l'acide  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthyl mélilotique  $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CHOH}.\text{CHBr}.\text{CO}^2\text{H}$  (réactions  $\text{A} \rightarrow \text{G}$  et  $\text{B} \rightarrow \text{G}$ ). Le point de fusion de l'acide de Read et Andrews est de  $153^\circ$ - $154^\circ$ ,

D'autre part, nous avons trouvé que, par l'action du brome en *solution aqueuse* sur l'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxyméthyl-lilotique, cet acide se transforme en un acide qui a tout à fait la même composition que l'acide de Read et Andrews, mais qui fond à  $137^\circ$  (réaction  $\text{D} \rightarrow \text{E}$ ).

Il y a plusieurs possibilités d'isomères pour les acides de cette composition qui répondent à la formule  $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CHOH}.\text{CHBr}.\text{CO}^2\text{H}$ . D'abord, l'isomérisie peut être due à la position de l'atome de brome dans le noyau benzénique. Puis, la chaîne latérale contenant *deux* atomes de carbone asymétriques fait prévoir l'existence de deux acides, qui sont inactifs et racémiques tous les deux.

Quant à la place de l'atome de brome dans le noyau benzénique, Read et Andrews l'ont déterminée pour l'acide fondant à  $153^\circ$ - $154^\circ$  en oxydant cet acide avec du permanganate de potassium, ce qui le transforme en acide 5-bromo-2-

---

(1) *J. Chem. Soc.*, 119, 1782 (1921).



méthoxybenzoïque (réaction  $G \rightarrow O$ ). En soumettant à l'action du même oxydant notre acide fondant à  $137^{\circ}$ , nous avons obtenu exactement le même produit d'oxydation (réaction  $E \rightarrow O$ ). Il faut donc admettre, qu'il ne s'agit pas d'une isomérisie due à une position différente de l'atome de brome dans le noyau benzénique.

Alors, pour mieux mettre en évidence la réalité de l'isomérisie supposée, nous avons préparé, suivant les indications de Read et Andrews, l'acide de ces auteurs et vérifié le point de fusion de  $153^{\circ}$ - $154^{\circ}$  (le point de fusion des préparations recristallisées dans le toluène était donc  $155^{\circ}$ ). Mais, dès le moment où nous avons eu cet acide dans notre laboratoire, nous n'avons pas réussi à répéter nos propres expériences : en traitant l'acide bromohydroxyméthylmélilotique avec une solution aqueuse de brome, nous avons obtenu non l'acide fondant à  $137^{\circ}$ , mais l'acide fondant à  $153^{\circ}$ - $154^{\circ}$ . Un nouvel examen de la préparation obtenue au commencement de nos recherches nous a montré que nous ne nous étions point trompé de point de fusion lors de nos premières expériences et que celui-ci était bien  $137^{\circ}$ .

Ce phénomène rappelle les phénomènes observés à propos des trois espèces polymorphes de l'acide allocinnamique, qui furent étudiées il y a 13 années par l'un de nous <sup>(1)</sup>. Voilà pourquoi nous avons envisagé, au sujet des deux acides de points de fusion  $137^{\circ}$  et  $153^{\circ}$ - $154^{\circ}$ , l'hypothèse, non d'une isomérisie chimique, mais d'une dimorphie. Or, nous pensons que c'est à cause d'infections dues à des germes cristallisés de l'acide fondant à  $153^{\circ}$ - $154^{\circ}$  que nous n'avons pas pu préparer, dans notre laboratoire, l'acide fondant à  $137^{\circ}$  dès l'époque où nous y avons préparé l'acide fondant à  $153^{\circ}$ - $154^{\circ}$ .

En répétant l'examen de l'acide fondant à  $137^{\circ}$  nous avons trouvé que cet acide fond bien à la température indiquée,

---

(1) BIILMANN, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 42, 182 (1909).



mais, l'acide fondu et maintenu à une température de quelques degrés plus élevée que le point de fusion se solidifia *spontanément*, et l'acide solidifié dans ces circonstances fond à 153°-154°. La solidification de la masse fondue a lieu instantanément si l'on introduit dans le liquide un fil de platine portant des traces de l'acide fondant à 153°-154°. Or, si l'on mélange à l'acide fondant à 137° une quantité infime de l'acide fondant à 153°-154°, on ne réussit pas à fondre le mélange à 137°. On observe en chauffant le mélange à 137°, une fusion commençante, qui est suivie instantanément d'une solidification des parties fondues, causée par une association des particules cristallines de l'acide fondant à 153°-154° (réaction E  $\rightarrow$  G).

Nous avons dit que nous n'avons pas pu préparer dans notre laboratoire l'acide fondant à 137°, dès que nous avons eu dans ce laboratoire la forme fondant à 153°-154°. Mais, l'un de nous (Lund), pendant un séjour au laboratoire de M. Stoermer, à Rostock, a très bien réussi la préparation de la forme fondant à 137°.

4. *L'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ , 5-tribromo-méthylmélilotique* (Réactions A  $\rightarrow$  N, B  $\rightarrow$  N, N  $\rightarrow$  G, G  $\rightarrow$  N, E  $\rightarrow$  N, C  $\rightarrow$  N). — Dans le premier chapitre nous avons déjà mentionné que le brome en solution anhydre se fixe sur la double liaison, mais qu'il n'attaque pas le noyau benzénique, tandis que le brome en solution aqueuse donne naissance à une substitution dans le noyau et, en même temps, à une addition d'acide hypobromeux à la liaison éthylénique de la chaîne latérale. Il semble que c'est l'acide hypobromeux présent dans la solution aqueuse de brome qui produit la substitution dans le noyau, tandis que le brome lui-même et l'acide hypobromeux peuvent être additionnés à la double liaison.

Nous avons déjà mentionné qu'on doit admettre pour cette dernière réaction une vitesse énorme par rapport à la vitesse de l'addition de brome à la liaison éthylénique, car

dans la solution aqueuse, ce n'est qu'une quantité infime de brome qui est hydrolysée. On peut abaisser davantage le degré d'hydrolyse dans la solution aqueuse de brome en employant comme solvant une solution aqueuse de bromure de potassium assez concentrée, parce que le bromure de potassium a les ions brome communs avec l'acide bromhydrique, qui est l'un des produits de l'hydrolyse du brome <sup>(1)</sup>. Or, si l'on se sert d'une telle solution, dans laquelle la concentration de l'acide hypobromeux est encore plus infime que dans une solution de brome dans l'eau pure, la concentration de l'acide hypobromeux ne suffira pas à empêcher le brome libre de se fixer sur la liaison éthylénique de l'acide méthylcoumarique. D'un autre côté, vis-à-vis du noyau benzénique, l'acide hypobromeux est prépondérant, et, malgré la concentration infime de cet acide au voisinage de l'état d'équilibre; dans ces conditions, la substitution dans le noyau aura lieu. L'expérience a pleinement confirmé la justesse de ce raisonnement : En traitant une suspension d'acide méthylcoumarinique ou coumarique par du brome dissous dans une solution aqueuse de bromure de potassium, nous avons obtenu l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ , 5-tri-bromo-méthylmélilotique (réactions  $A \rightarrow N$  et  $B \rightarrow N$ )

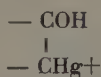


La constitution de l'acide s'explique grâce à deux transformations très simples. D'abord il donne par oxydation l'acide 5-bromo-2-méthoxybenzoïque. Puis, par hydrolyse, il est aisément transformé en acide  $\alpha$ -bromo  $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique qui fond à 153°-154° (réaction  $N \rightarrow G$ ). De plus cet acide fut transformé en acide tribromé par l'action d'une solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique pur (réaction  $G \rightarrow N$ ) <sup>(2)</sup>. Et, finalement, l'acide tribromé fut obtenu par l'action du brome en solution aqueuse sur l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique (réaction  $C \rightarrow N$ ).

<sup>(1)</sup> Cf. BILMANN, *Rec. d. trav. chim. d. P.-B.* 33, 313 (1917).

<sup>(2)</sup> De même l'acide E fut transformé en N.

5. Les acides  $\beta$ -hydroxy-méthylmélilotique et 5-bromo- $\beta$ -hydroxy-méthylmélilotique (Réactions  $B \rightarrow J$ ,  $J \rightarrow K$ ,  $K \rightarrow A$ ,  $K \rightarrow L$ ,  $L \rightarrow O$ ). — L'un de nous <sup>(1)</sup> a étudié l'action des sels mercuriques sur certains composés éthyléniques et trouvé que, dans certaines conditions on peut fixer  $-\text{OH}$  et  $-\text{Hg}^+$  sur la double liaison de telle façon qu'on obtient des combinaisons contenant le groupement :



De plus, il a été montré qu'en traitant une solution alcaline d'un de ces composés par l'acide sulfhydrique on peut remplacer le  $\text{Hg}^+$  par  $\text{H}$  en formant un composé contenant le groupement :



En appliquant ces réactions à l'acide méthylcoumarinique, nous avons préparé un composé mercurique dont la formule doit être (réaction  $B \rightarrow J$ ) :



mais qui ne fut pas isolé à l'état pur. Le composé mercurique nous a servi seulement comme intermédiaire pour la préparation de l'acide  $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique (réaction  $J \rightarrow K$ ), et l'on peut aisément le transformer en acide méthylcoumarique (réaction  $K \rightarrow A$ ). De plus, si l'on traite l'acide  $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique par une solution aqueuse de brome, il se produira une substitution dans le noyau et on obtiendra l'acide  $\beta$ -hydroxy-5-bromométhylmélilotique



(réaction  $K \rightarrow L$ ), qui, par oxydation au  $\text{KMnO}^4$ , a été transformé en acide 5-bromo-2-méthoxybenzoïque (réaction  $L \rightarrow O$ ).

<sup>(1)</sup> BILMANN, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 33, 1641 (1900) ; BILMANN et HOFF, *Rec. trav. chem. P.-B.*, 36, 1 (1917).

6. *La bromuration du noyau benzénique.* L'acide méthoxybenzoïque (réactions  $A \rightarrow M$   $B \rightarrow M$  et  $M \rightarrow O$ ). — Dans les divers cas de substitution dans le noyau décrit ci-dessus le brome se fixe toujours dans la même position. Pour étudier la substitution dans un cas très simple nous avons préparé l'acide méthoxybenzoïque en oxydant avec du  $KMnO_4$  les acides méthylcoumarique et coumarinique (réactions  $A \rightarrow M$  et  $B \rightarrow M$ ). En traitant l'acide méthoxybenzoïque par une solution aqueuse de brome nous avons obtenu l'acide bromométhoxybenzoïque (réaction  $M \rightarrow O$ ) comme dans le cas de l'oxydation des composés qui sont bromés dans le noyau.

De plus nous ferons remarquer que l'hypothèse suivant laquelle l'acide hypobromeux serait la cause de la substitution dans le noyau n'est pas purement gratuite. Nous avons en effet obtenu des composés substitués dans le noyau, et en employant une solution aqueuse de brome, et en employant une solution aqueuse d'acide hypobromeux ne contenant pas de brome libre.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *L'acide méthylcoumarique et l'acide méthylcoumarinique* furent préparés suivant les indications de Reychler <sup>(1)</sup>. Pour l'acide méthylcoumarique nous avons trouvé le point de fusion  $185^{\circ}$ - $186^{\circ}$  qui est indiqué dans la littérature. Quant à l'acide méthylcoumarinique, il est dimorphe. Le point de fusion indiqué dans la littérature est généralement de  $88^{\circ}$ - $89^{\circ}$ , mais Biilmann <sup>(2)</sup> a montré l'existence d'une autre forme fondant à  $86^{\circ}$ . Les échantillons d'acide méthylcoumarinique employées pendant ce travail avaient généralement le point de fusion  $93^{\circ}$ ; une préparation, soigneusement purifiée par des recristallisations répétées, présenta le point de fusion  $93^{\circ}6$ .

---

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3-551 (1908).

<sup>(2)</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 44-3157 (1911).

L'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique fut préparé suivant les indications de Stoermer <sup>(1)</sup> (réaction  $\frac{A}{B} \rightarrow C$ ). Le produit brut présente bien le point de fusion indiqué par Stoermer (170°) ; l'acide recristallisé dans le toluène fond à 175°. Rendement 85-95 o/o de la théorie.

*Transformation de l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique en acide méthylcoumarique* (réaction  $C \rightarrow A$ ). — On dissout 3 g. d'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool à 99° et on ajoute 4 g. de poudre de zinc. On chauffe au bain-marie à reflux pendant une heure, on filtre la solution encore chaude, évapore l'alcool et chauffe le résidu, qui contient des sels de zinc, à 40°-50° avec de l'acide chlorhydrique dilué. En refroidissant, la solution laisse déposer des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 184° et constituent l'acide méthylcoumarique. Rendement 1 g.

2. *L'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique*. — On agite à la température ordinaire pendant 12 heures un mélange de 12 g. d'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique et 200 g. d'eau (réaction  $C \rightarrow D$ ). Le précipité est séparé du liquide qu'on épuise avec 75 cm<sup>3</sup> d'éther, et on réunit le produit séparé du liquide aqueux avec celui qui provient de l'évaporation de l'éther.

On fait recristalliser le produit brut dans 50-60 cm<sup>3</sup> de toluène. Rendement 10-11 g., c'est-à-dire 65-70 o/o de la théorie. Point de fusion 134°.

*Analyse* : 0 g. 1504 subst. ; 0 g. 2409 CO<sub>2</sub> ; 0 g. 0561 H<sub>2</sub>O ; 0 g. 1557 corresp. à 5 cm<sup>3</sup> 73 de AgNO<sub>3</sub> 0,0993 N.

C<sup>10</sup>H<sup>11</sup>O<sup>4</sup>Br, calculé : C 43,64, H 4,00, Br 29,09 o/o  
trouvé : C 43,67, H 4,14, Br 29,20 o/o.

L'acide n'est que peu soluble dans l'eau froide, il l'est

(<sup>1</sup>) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 44-1846 (1911).

d'avantage dans l'eau chaude, et il se sépare de sa solution aqueuse des cristaux contenant une molécule d'eau. Ces cristaux fondent, si on les chauffe brusquement, à une température de  $94^{\circ}$ - $95^{\circ}$ , tandis qu'en les chauffant lentement on observe qu'ils fondent peu à peu de  $90^{\circ}$  environ jusqu'à  $132^{\circ}$  environ, en perdant de l'eau au fur et à mesure que la température s'élève.

*Analyse* de l'acide séché à l'air : 0 g. 1741 de subst. corresp. à 6 cm<sup>3</sup> 04 de AgNO<sup>3</sup>, 0,0993 N.

C<sup>10</sup>H<sup>11</sup>O<sup>4</sup>Br, H<sup>2</sup>O, calculé : Br 27,30 o/o  
trouvé : Br 27,56 o/o.

*Transformation de l'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique en l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique* (réaction D  $\rightarrow$  C).— Cette transformation fut effectuée par chauffage de 3 g. du premier de ces acides avec 5 cm<sup>3</sup> d'une solution à 30 o/o de HBr dans l'acide acétique pur. Après évaporation du solvant au bain-marie, on obtient des cristaux d'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromo-méthylmélilotique, qui, recristallisés dans le toluène, fondent à  $174^{\circ}$  (le rendement est sensiblement théorique).

La *déshydratation de l'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique* (réaction D  $\rightarrow$  F) se produit si l'on chauffe à l'ébullition à reflux et pendant 5 heures 3 g. de cet acide avec un mélange de 5 g. d'acétate de sodium anhydre et 15 g. d'anhydride acétique. On évapore ensuite, sous pression réduite, la plus grande partie de l'anhydride acétique. On ajoute au résidu de l'eau et, jusqu'à réaction alcaline, une solution diluée de soude. La solution est séparée d'une matière insoluble par filtration, puis acidulée par addition d'acide sulfurique dilué. Il se dépose des aiguilles blanches d'acide anisylo- $\alpha$ -bromoacrylique CH<sup>3</sup>O.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.CH : CBr.CO<sup>2</sup>H identique à l'acide préparé par Perkin <sup>(1)</sup> par traitement de

(<sup>1</sup>) L. c.



l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique avec une solution concentrée de potasse. Le point de fusion était de  $171^{\circ}$ , celui d'une préparation faite suivant les indications de Perkin était de  $168^{\circ}$ - $171^{\circ}$ , et un mélange de ces deux préparations avait le point de fusion  $170^{\circ}$ - $171^{\circ}$ .

Le rendement en acide non saturé n'était que 36 o/o de la théorie.

*La transformation de l'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique en acide méthylcoumarique* (réaction D  $\rightarrow$  A) par l'action de la poudre de zinc sur une solution alcoolique du premier de ces acides fut effectuée d'une façon tout à fait analogue à la transformation correspondante de l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique décrite ci-dessus.

*Formation du bromométhoxystyrolène* (réaction C  $\rightarrow$  H). — Si l'on soumet, dans un appareil distillatoire, de l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique à l'action de la vapeur d'eau bouillante, on observe, dans le récipient, la formation d'une huile jaune claire qui est le styrolène bromé. Le point d'ébullition trouvé fut de  $142^{\circ}$ - $143^{\circ}$  sous une pression de 14-16 mm. Hg.

*Analyse* : 0 g. 2057 subst. corresp. à 9 cm<sup>3</sup> 68 de AgNO<sup>3</sup>, 0,0993 N.

C<sup>9</sup>H<sup>9</sup>OBr, calculé : Br 37,56 o/o  
trouvé : Br 37,40 o/o.

3. *L'acide  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique* se forme lors de l'action d'une solution aqueuse de brome sur l'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique (réaction D  $\rightarrow$  E). On dissout 2 g. de cet acide dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajoute une solution aqueuse et saturée de brome jusqu'à coloration jaune permanente. Il se forme un précipité cristallin, qu'on sépare par filtration. En épuisant l'eau mère avec de l'éther on obtient encore un peu d'acide. Rendement total 2 g. 1.



Des cristaux obtenus par cristallisation du produit brut dans du benzène fondaient à 137°.

*Analyse* : 0 g. 1348 subst. ; 0 g. 1662 CO<sup>2</sup> et 0 g. 0332 H<sup>2</sup>O ; 0 g. 1547 subst. corresp. à 8 cm<sup>3</sup> 80 de AgNO<sup>3</sup>, 0,0984 N.

C<sup>10</sup>H<sup>10</sup>O<sup>4</sup>Br<sup>2</sup>, calculé : C 33,90, H 2,82, Br 45,20 o/o  
trouvé : C 33,63, H 2,74, Br 44,78 o/o.

La polymorphie de la substance en question et la transformation de la forme fondant à 137° en la forme fondant à 155° (réaction E → G) ont été décrites dans la partie générale de ce mémoire.

Il faut encore mentionner l'*oxydation* de l'acide α, 5-bi-bromo-β-hydroxyméthylmélilotique (réaction E → O). 2 g. de l'acide étant mis en suspension dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau et chauffés à 80°-90°, on y ajoute peu à peu une solution aqueuse à 5 o/o de KMnO<sup>4</sup> jusqu'à coloration violette. Le MnO<sup>2</sup> précipité est dissous grâce à un courant de SO<sup>2</sup> qui le transforme en MnSO<sup>4</sup>. On extrait par l'éther le produit d'oxydation de la solution, et, après évaporation du solvant, on fait cristalliser dans de l'eau. Il se dépose alors des cristaux d'acide 5-bromo-2-méthoxybenzoïque, fondant à 119°-120°.

4. L'acide α, β, 5-tribromométhylmélilotique <sup>(1)</sup> se prépare de la manière suivante (réaction B → N). — On dissout 6 g. d'acide méthylcoumarinique dans 35 cm<sup>3</sup> d'une solution normale de NaOH et on ajoute 5 cm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> normal. On verse peu à peu la solution dans une solution de 15 g. de KBr et 10 g. 7 de brome dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau froide, en agitant vivement. Le mélange se colore à cause du léger excès de brome qu'il contient et que l'on transforme en HBr à l'aide de SO<sup>2</sup>. Il se sépare une masse huileuse adhérente aux parois du vase et se solidifiant au bout de quelques heures. On la dissout dans son poids d'acide acétique chaud. Par refroidissement de la solution il se dépose des cristaux, qu'on fait

(<sup>1</sup>) PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 39,417, 1881 (Action de la vapeur de brome sur l'acide méthylcoumarinique).

recristalliser dans le toluène. Rendement 6-7 g. c'est-à-dire 50 o/o de la théorie. Point de fusion  $197^{\circ}$  <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>.

*Analyse* : 0 g. 1741 subst. corresp. à 10 cm<sup>3</sup> 72 de AgNO<sup>3</sup> 0,0984 N.

C<sup>10</sup>H<sup>9</sup>O<sup>3</sup>Br<sup>3</sup>, calculé : Br 57,55 o/o  
trouvé : Br 57,36 o/o.

On peut préparer l'acide tribromé en partant de l'acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -bibromométhylmélilotique (réaction C  $\rightarrow$  N). On dissout 2 g. de cet acide dans 4 cm<sup>3</sup> d'acide acétique pur et on verse, goutte à goutte, cette solution dans un excès d'une solution aqueuse de brome, en agitant vivement. L'excès de brome est transformé en HBr à l'aide de SO<sup>2</sup>. Rendement en acide tribromé brut 2 g. 2 = 92 o/o de la théorie. Purification par cristallisation dans du toluène.

La transformation de l'acide  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique en acide tribromé (réaction E ou G  $\rightarrow$  N) s'effectue au moyen d'une solution de HBr dans l'acide acétique pur, en suivant exactement les indications données ci-dessus pour la réactions D  $\rightarrow$  C.

La transformation par oxydation de l'acide tribromé en acide bromométhoxybenzoïque (réaction N  $\rightarrow$  O) s'effectue comme l'oxydation de l'acide  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique.

*Hydrolyse de l'acide tribromé* (réaction N  $\rightarrow$  G). On dissout 5 g. d'acide tribromé dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante et soumet le mélange à un entraînement par la vapeur d'eau pendant une demi-heure en le chauffant en même temps au bec Bunsen. Après refroidissement la solution abandonne des cristaux d'acide  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique, et, en épuisant la solution restante avec de l'éther, on obtient finalement un rendement total de 2,25 g. La prépara-

<sup>(1)</sup> PERKIN, *l. c.*, indique 185<sup>o</sup>-188<sup>o</sup>.

<sup>(2)</sup> La réaction analogue fut réalisée en partant de l'acide méthylcoumarique (B  $\rightarrow$  N).

tion recristallisée dans du toluène fond à 155°. L'identité avec l'acide  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique fut constatée par la détermination du point de fusion d'un mélange de cet acide et du produit de la préparation en question.

5. *L'acide  $\beta$  hydroxyméthylmélilotique* se prépare de la manière suivante : on dissout 10 g. d'acide méthylcoumarinique dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante. D'autre part on humecte d'un peu d'acide acétique 20 g. d'acétate mercurique et on le dissout dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Puis on verse la première de ces solutions dans l'autre en agitant le mélange vivement. La combinaison mercurique précipitée (réaction B  $\rightarrow$  S) est séparée par filtration après refroidissement du mélange, lavée avec de l'eau et, sans être préalablement séchée, dissoute dans 60 cm<sup>3</sup> de NaOH normale. Après séparation de la matière insoluble, la solution est diluée par addition de son volume d'eau et saturée avec de l'H<sup>2</sup>S (réaction J  $\rightarrow$  K). On ajoute 10 g. de nitrate d'ammonium pour mieux déposer le sulfure de mercure formé. La solution, séparée du sulfure de mercure par filtration, est acidulée par l'addition de 15-16 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 4N et le H<sup>2</sup>S est chassé à l'aide d'un courant d'air ou de CO<sup>2</sup>. La solution est épuisée successivement avec 100 cm<sup>3</sup> puis avec 50 cm<sup>3</sup> d'éther ; la solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et l'éther est évaporée à basse température puis sous pression réduite. Le produit sec est dissous dans du tétrachlorure de carbone chaud. Par refroidissement l'acide se dépose en cristaux prismatiques et presque rectangulaires. Rendement 6,6 g. = 60 o/o de la théorie. L'acide recristallisé dans du tétrachlorure de carbone fond à 88°5.

*Analyse* : 0 g. 1272 de subst. : 0 g. 2854 CO<sup>2</sup> : 0 g. 0723 H<sup>2</sup>O.

C<sup>10</sup>H<sup>12</sup>O<sup>4</sup>, calculé : C 61,23, H 6,12 o/o  
trouvé : C 61,20, H 6,31 o/o.

0 g. 1146 de l'acide neutralisent 5,88 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,0996 N.

Equivalent calculé 196,1, trouvé 195,8.

En chauffant à l'ébullition l'acide  $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique avec de l'acide sulfurique étendu on le transforme quantitativement en acide méthylcoumarique (réaction K  $\rightarrow$  A).

*Bromuration de l'acide  $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique dans le noyau benzénique* (réaction K  $\rightarrow$  L). — On dissout l'acide dans de l'eau à 30°-40° et on verse dans la solution une solution aqueuse froide de brome jusqu'à coloration jaune. Il se dépose un précipité se solidifiant rapidement. Le produit est enlevé par l'éther, la solution étherée est séchée à l'aide du sulfate de soude anhydre et l'éther est évaporé. Rendement théorique en produit brut. Recristallisé dans du benzène, l'acide fond à 108°.

*Analyse* : 0 g. 1363 subst. corresp. à 5,10 cm<sup>3</sup> de AgNO<sub>3</sub> 0,0984 N ; 0 g. 1533 subst. neutralisent 5,60 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,0996 N.

C<sup>10</sup>H<sup>10</sup>O<sup>4</sup>Br, calculé : Br 29,09 o/o ; poids moléculaire 275.

trouvé : Br 29,46 o/o ; poids moléculaire 274,7.

La transformation de l'acide 5-bromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique en acide bromométhoxybenzoïque par *oxydation* (réaction L  $\rightarrow$  O) se fait par le même procédé que l'oxydation correspondante de l'acide  $\alpha$ , 5-bibromo- $\beta$ -hydroxyméthylmélilotique.

6. *L'acide o-méthoxybenzoïque*. — Nous avons préparé cet acide par oxydation de l'acide méthylcoumarinique. On dissout 5 g. d'acide méthylcoumarinique dans 35 cm<sup>3</sup> de NaOH normale et on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique normal. Puis on y verse peu à peu une solution aqueuse à 5 o/o de KMnO<sub>4</sub>, jusqu'à coloration. Le MnO<sub>2</sub> formé est dissous à l'aide de SO<sub>2</sub>. La solution est épuisée avec de l'éther. L'éther

est chassé et il reste 3,3 g. d'acide méthoxybenzoïque brut qu'on fait recristalliser dans de l'eau. Point de fusion  $101^{\circ}5$ . Le point de fusion donné par les auteurs est  $98^{\circ}-99^{\circ}$ .

*Bromuration.* — L'acide o-méthoxybenzoïque est dissous dans de l'eau et traité par une solution de brome, comme dans le cas des autres bromurations analogues, décrites plus haut. Il se dépose des cristaux de l'acide 5-bromo-2-méthoxybenzoïque. Le rendement est presque théorique. Un échantillon, recristallisé deux fois dans de l'eau, fondait à  $120^{\circ}-120^{\circ}5$ . Le point de fusion indiqué dans la littérature est de  $119^{\circ}$ .

*Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague, septembre 1922.*

---

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ALLOTROPIE DU TELLURE

Par M. A. DAMIENS

---

(5-10-1922).

---

### 1<sup>er</sup> MÉMOIRE

Les propriétés physiques du tellure ont été étudiées par de nombreux auteurs, et il semblerait, de l'ensemble des recherches faites, que cet élément soit polymorphe. Toutefois, l'allotropie du tellure reste problématique. Il est difficile de rapprocher, en vue d'une conclusion certaine, les faits observés par des méthodes différentes, et parfois à partir de produits d'une pureté non définie.

Rammelsberg <sup>(1)</sup> a distingué le tellure amorphe et le tel-

---

(<sup>1</sup>) RAMMELSBERG, *Monasth. Ak. W. Berl.*, 381, 1875.

lure cristallisé, par leurs densités. Berthelot et Fabre <sup>(1)</sup> arrivent à la même conclusion en étudiant la chaleur de saturation par le brome de produits obtenus dans des conditions différentes. Ils admettent sans le démontrer un point de transformation entre les deux variétés, la formation du tellure cristallisé à partir du tellure amorphe « absorbant » 12 Cal. 096. Ils écrivent l'équation de réaction suivante :

Te crist. = Te amorphe + 12 Cal. 096 (pour 1 équivalent = 64 g.)  
soit 24,09 (pour 1 atome = 127,5).

Nous pouvons signaler que le sens de cet effet thermique est assez particulier, la transformation d'un corps amorphe en cristallisé étant au contraire en général exothermique. On peut remarquer d'ailleurs que la transformation ne s'observe jamais dans le sens de l'équation précédente, qui doit être inversée pour répondre aux faits observés réellement :

Te amorphe = Te crist. — 12 Cal. 096.

Cette inversion met davantage en évidence l'anomalie présentée par le sens de l'effet thermique, anomalie très bien comprise par les auteurs qui ont cherché à l'expliquer. Ils supposent que cet effet thermique, variable avec la température, peut changer de signe à température élevée. Il faudrait pour cela que la différence des chaleurs spécifiques des deux variétés varie beaucoup à haute température. Or les expériences qu'ils ont entreprises pour le démontrer ne permettent pas cette conclusion <sup>(2)</sup>.

Il résulte de cette anomalie présentée par le tellure et jusqu'ici inexpliquée que deux théories sont aujourd'hui discutées contradictoirement sur la nature des corps amorphes. Les uns considèrent ces corps comme étant en un état *métastable*, où leur vitesse de cristallisation est nulle. D'autres pensent avec Tammann que, sous une pression donnée, l'état cristallin est limité aux basses températures par

(1) BERTHELOT et FABRE, *Ann. Ch. Phys.* (6), 14. 92. 1888.

(2) BERTHELOT et FABRE, *Ann. Ch. Phys.* (6), 14. 101. 1888.



l'état solide amorphe qui y serait alors *stable*, comme il l'est aux températures élevées par l'état liquide.

L'étude des relations thermiques entre les corps amorphes et les mêmes corps cristallisés doit permettre de lever le doute, le sens de l'effet thermique permettant de définir les conditions de stabilité relative des variétés allotropiques, dans l'échelle des températures, par application de la loi du déplacement de l'équilibre. Or comme on observe toujours, sauf dans le cas du tellure, que la cristallisation d'un corps solide est un phénomène exothermique, le premier point de vue ainsi justifié est pour cela généralement adopté. Il est intéressant de rechercher la raison pour laquelle le tellure fait exception.

De plus l'allotropie du tellure est aussi intéressante à un autre point de vue.

Une théorie nouvelle de l'allotropie, dite « dynamique », a été conçue récemment, théorie d'après laquelle toute phase homogène d'un corps donné serait constituée par un mélange de plusieurs espèces de molécules en équilibre. Par suite, les constantes physiques pourraient varier, en l'absence de toute matière étrangère, suivant les traitements subis par l'échantillon, par exemple par suite d'échauffements et de refroidissements assez brusques pour empêcher les équilibres de s'établir parfaitement.

Les constantes physiques qu'utilisent couramment les chimistes comme critérium de pureté n'auraient donc pas la valeur qu'on leur attribue.

Le tellure étant l'un des exemples choisis pour illustrer cette théorie, dont on voit les conséquences, il nous a semblé qu'une révision de la question de l'allotropie de cet élément s'imposait.

Nous étudierons successivement :

Le tellure cristallisé.

Point de fusion et point de transformation.



Densité.

Influence de la température sur la densité (allotropie dynamique).

Le tellure amorphe.

Densité.

Influence de la température.

Chaleur de réaction du tellure sous ses diverses formes.

Le tellure mis en œuvre par nous était très pur. Le spectroscopie n'y décelait aucune matière étrangère. Nous exposons dans un autre mémoire le procédé suivi pour l'obtenir.

### Tellure cristallisé.

Après Matthiessen <sup>(1)</sup>, Exner <sup>(2)</sup>, Adams <sup>(3)</sup>, Lenher et Morgan <sup>(4)</sup>, Guntz et Broniewski <sup>(5)</sup> ont récemment étudié la résistance électrique du tellure cristallisé. Ils concluent que les variations anormales de la résistance en fonction de la température sont dues à une séparation de cristaux et non à une modification métalloïdique. Toutefois, une discontinuité de la courbe, vers 380°, pourrait correspondre « à un changement de structure ».

W. Hakens <sup>(6)</sup> a conclu, de l'étude des propriétés thermo-électriques du tellure cristallisé à l'existence de deux variétés se transformant par voie réversible à 354°.

### POINT DE FUSION ET POINT DE TRANSFORMATION

En ce qui concerne le point de fusion du tellure pur, voici les chiffres recueillis par Landolt <sup>(7)</sup> :

(1) MATTHIESSEN, *Pogg. Ann.*, 103. 428. 1858. — 115. 353. 1862.

(2) EXNER, *Pogg. Ann.*, 158. 646. 1876.

(3) ADAMS, *Pogg. Ann.*, 159. 629. 1876.

(4) LEHNER et L. MORGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 22. 28. 1900.

(5) GUNTZ et BRONIEWSKI, *J. Ch. Phys.*, 7. 481. 1909.

(6) W. HAKENS, *Ber. Phys. Ges.*, 12. 229. 1910.

(7) LANDOLT, 203. 1912.

Auteurs	Point de fusion
Carnelley	452°-455°
Fay et Gillson	446°
Pélabon	452°
Biltz	455°
Chikashigé	438°
Kabayashi	437°

En outre, Jaeger et Menke<sup>(1)</sup> ont donné 452°5 ; Matthey <sup>(2)</sup> 450°, le U. S. Bureau of Standards<sup>(3)</sup> 452°. Enfin Tœppler <sup>(4)</sup>, employant un produit sur la pureté duquel il n'a pas donné de détail, a observé par refroidissement du tellure fondu le point de solidification à 420°, chiffre très différent des précédents.

Si le tellure est polymorphe, l'étude systématique de sa fusibilité et de son refroidissement doit fournir des indications.

Nous l'avons donc reprise. Dans ce but, nous avons d'abord eu recours à l'analyse thermique, et à la détermination précise de la courbe d'échauffement, de fusion et de refroidissement. Nous nous sommes servi d'un appareil à enregistrement photographique des courbes, dont le galvanomètre était shunté de façon que la largeur de la plaque corresponde à l'intervalle de température de 0° à 550°. La pince employée était une pince platine-platine rhodié. Le chauffage était obtenu électriquement. Le dispositif de mesure des températures a été gradué à l'aide des points fixes suivants :

Point de fusion de l'eau . . . . .	0°
— d'ébullition de l'eau . . . . .	100°
— de fusion du nitrate de potassium . . . . .	339°
— de fusion du zinc . . . . .	419°

Les points singuliers découverts par l'enregistrement pho-

(<sup>1</sup>) JAEGER et MENKE, *Z. an. Ch.*, 75. 256. 1912.

(<sup>2</sup>) MATTHEY, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 68. 161. 1901.

(<sup>3</sup>) U. S. Bureau of Standards, Circular, n° 35, 1918.

(<sup>4</sup>) TÖPPLER, *Wied. Ann.*, 53. 343. 363. 1894.

tographique ont été vérifiés par deux thermomètres Baudin spéciaux, gradués de  $0^{\circ}$  à  $460^{\circ}$ , employés l'un après l'autre pour parfaire les déterminations.

Le tellure étant très oxydable à chaud, il fallait le protéger contre l'action de l'oxygène de l'air au cours de ces chauffes. Nous avons opéré dans le vide. Nous avons employé dans ce but des petits appareils de verre construits spécialement, comme le montre la figure jointe, et assez semblables à un vase de Dewar-d'Arsonval. Ils sont composés d'un tube de verre de 30 mm. de diamètre et 80 mm.

de hauteur, fermé à ses deux extrémités, et portant à sa partie supérieure par une soudure intérieure un tube T de 6 mm. de diamètre, dont l'extrémité arrive à 10 mm. de son fond. C'est dans ce petit tube que l'on place la pince ou le thermomètre. Sur le côté de l'appareil se trouve soudé un tube T' faisant un coude.

On introduit dans l'appareil disposé comme sur la figure la substance grossièrement pulvérisée, on fait le vide à la trompe à mercure, et l'on scelle à la lampe en S. On a pris soin d'employer assez de substance pour que le réservoir d'un thermomètre soit bien entouré sur toute sa hauteur. Pour les dimensions que nous avons indiquées, il faut 100 g. de tellure.

L'appareil de verre vide a été chauffé dans un four électrique, pour rechercher les transformations possibles de quelque partie du dispositif, à blanc. Les courbes d'échauffement et de refroidissement ont été régulières.

Dans les essais faits sur le tellure, l'échauffement et le refroidissement ont été très lents. Les paliers de fusion et de solidification ont duré environ 45 minutes. Dans ces condi-

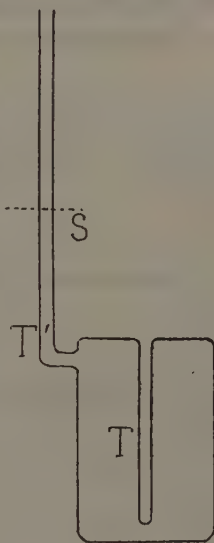


Fig. 1.

tions les courbes ont de même été parfaitement régulières entre la température ordinaire et la température de fusion. A aucun moment ne s'est manifesté un effet thermique sensible sur la courbe. La température de fusion que nous avons trouvée est  $453^{\circ}$ . Cette température se rapproche des déterminations antérieures les plus concordantes.

On sait d'autre part que certaines transformations allotro-

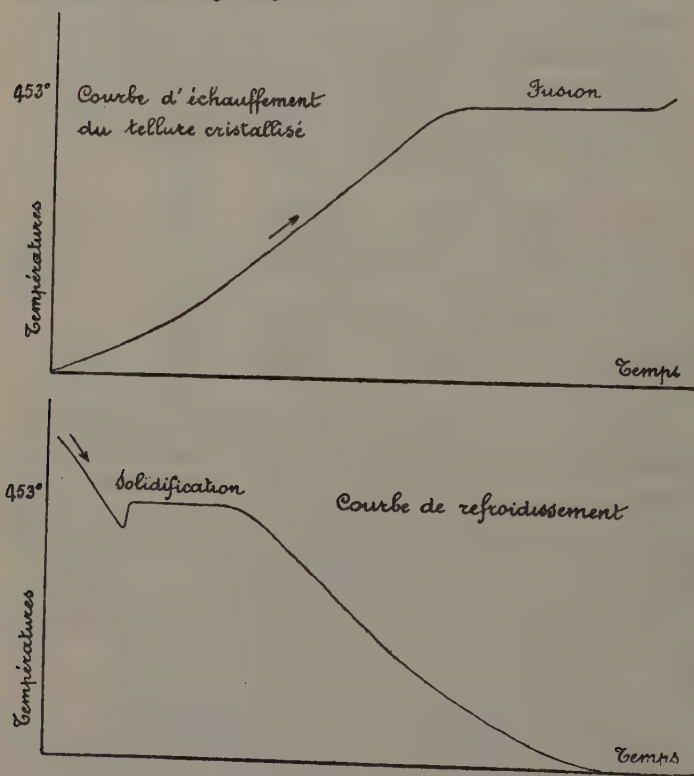


Fig. 2.

piques se manifestent imparfaitement quand le corps étudié est à l'état de grande pureté. Certaines substances sont capables de jouer un rôle catalytique, en accélérant la vitesse de la transformation qui devient alors très manifeste.

Nous donnerons ultérieurement tout une série de courbes thermiques des systèmes que fournit le tellure avec les halogènes, chlore, brome, iode. En fait, le tellure se trouve sur ces courbes, à l'état libre, en présence de proportions variables de ses dérivés halogénés : chlorure, bromure, iodure. Dans aucun cas, il n'a été observé sur les courbes un point singulier pouvant se rapporter à une modification du tellure cristallisé.

On peut donc considérer que le tellure cristallisé ne subit à l'échauffement ni au refroidissement, à l'abri de l'oxygène, aucune transformation comportant un effet thermique mesurable.

DENSITÉ. — De nombreuses déterminations de la densité du tellure ont été faites dans différentes conditions. Voici les chiffres trouvés :

Tellure cristallisé :

Mueller Von Reichenstein . . . . .	6,343
Klaproth . . . . .	6,115
Magnus . . . . .	6,1379
Berzelius (tellure distillé en régules) . . .	6,2324 à 6,2578
— (tellure distillé en gouttelettes) . . .	6,1305
Rammelsberg (tellure cristallisé et pulvérisé). . .	6,38 à 6,42
Spring (tellure ordinaire) . . . . .	6,2322
— le même comprimé . . . . .	6,2549
Klein et Morel (tellure fondu) . . . . .	6,204 à 6,215
Lenher et Morgau (tellure distillé dans H et pulvérisé). . . . .	6,194 à 6,204
Priwodnik (tellure fondu dans H) . . . . .	6,2549
Fay et Gillson . . . . .	6,243
Kahlbaum, Roth et Siedler (dist. vide et fondu). . . . .	6,234 à 6,236
Beljankin (tellure distillé dans H) . . . . .	6,338
— (tellure d'oxydation d'un tellurure). . . . .	6,156

Tellure amorphe :

Rammelsberg . . . . .	5,928
Beljankin . . . . .	6,015
Cohen et Kröner . . . . .	6,022 à 6,150

On voit que, pour le seul tellure cristallisé, la densité trouvée par divers auteurs est très variable. Il est bien difficile

de tirer de cet ensemble de chiffres une précision sur la possibilité d'existence de variétés allotropiques.

L'étude de l'influence de la température sur la densité peut apporter d'utiles données. Dans cette voie, Beljankin a admis l'existence d'une variété nouvelle obtenue en chauffant à  $430^{\circ}$  des produits de densité 6.156 et 6.015. La densité deviendrait 6.064.

D'autre part, Cohen et Kröner <sup>(1)</sup> ont réalisé une importante étude, tendant à démontrer que le tellure est susceptible de présenter le phénomène d'allotropie dynamique, c'est-à-dire qu'il existerait deux variétés A et B, formant l'une en présence de l'autre des équilibres à l'état de solutions solides, équilibres se déplaçant par variation de température et de façon réversible.

Pour se rendre compte de cette interprétation, ils ont chauffé à une même température ( $350^{\circ}$ ) et dans l'azote, des produits d'origine et de densités différentes. Si la théorie est exacte, toutes les densités doivent tendre vers une même valeur correspondant à l'équilibre à  $350^{\circ}$ . Voici l'expérience :

Origine et nature du produit	Densité avant la chauffe	Après 3 jours à $350^{\circ}$	Après 2 semaines	Après 6 semaines
1. Tellure fondu, refroidi et pulvérisé (cristallisé) . . .	6,237	6,231	6,223	6,203
2. Tellure fondu, refroidi et pulvérisé (cristallisé) . . .	6,222	»	6,225	6,203
3. Tellure amorphe (pp. par $\text{SO}_2$ dans une solution d'un sel de tellure) . . . .	6,150	6,180	6,200	tube cassé
4. Tellure amorphe (pp. par $\text{SO}_2$ dans une solution d'un sel de tellure) . . . .	6,150	»	6,854	»

(1) COHEN et KRÖNER, *Z. ph. Ch.*, 82, 587. 1913.

Les trois premières expériences ont bien tendu vers un même chiffre, les deux premières en diminuant, la troisième en s'accroissant ; toutefois, la quatrième est discordante, car elle a dépassé ce chiffre d'une façon d'ailleurs considérable. Il eut été important de connaître la densité de la troisième après six semaines, pour savoir si, ayant atteint la valeur que Cohen considère comme la limite, elle ne l'aurait pas dépassée à son tour.

De plus, il est bon de faire remarquer que dans les expériences 3 et 4, il s'agit de la transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé. Il est normal que la densité soit accrue par le fait même.

Mais Cohen et Kröner ont voulu démontrer la réversibilité du phénomène, indispensable pour justifier leur théorie. Des produits ayant été chauffés à  $370^{\circ}$  ont été portés à  $170^{\circ}$  pendant 4 semaines ; leur densité a diminué dans les deux cas :

6,207.	. . . . .	6,194
6,280.	. . . . .	6,250

Aucune indication n'est fournie sur l'origine et la nature des deux produits ainsi traités. On se demande pourquoi, puisqu'ils ont été chauffés à  $370^{\circ}$ , leur densité est très notablement supérieure, pour l'un tout au moins, à la densité correspondant à l'équilibre à  $350^{\circ}$ , dans l'expérience précédente.

Toutes ces conclusions apparaissent très critiquables. Nous avons pensé qu'il serait utile de reprendre ce travail.

### *Détermination de la densité.*

Berzélius, et d'autres auteurs après lui, ont indiqué que la densité du tellure est très difficile à déterminer. Ce produit se solidifie avec une très forte contraction, et des cavités nombreuses se produisent dans sa masse et à sa surface. Voici des mesures que nous avons faites à  $0^{\circ}$  par la méthode classique du flacon (dans l'eau). Répétant deux fois l'opé-



ration sur les mêmes fragments, les chiffres trouvés sont assez variables.

6,17 et 6,23 pour un fragment,

6,12 et 6,265 pour un autre fragment,

6,23 et 6,35 pour des fragments différents d'un même produit.

Les variations sont considérables.

C'est après avoir fait ces expériences et d'autres du même ordre que nous avons eu connaissance de la méthode utilisée par MM. Le Chatelier et Bogitch <sup>(1)</sup> pour déterminer la densité de certaines matières solides. Ces auteurs déterminent le rapport P/V en introduisant un poids donné de matière dans un tube gradué renfermant un liquide mouillant facilement les corps solides (tétrachlorure de carbone, benzine ou essence minérale) et mesurant la variation de volume résultant de cette addition. La matière est concassée et l'on utilise les parties qui traversent le tamis 50. Les lectures de volume sont faites avec une lunette à réticule, avec une approximation de 0 cm<sup>3</sup> 01, chaque détermination portant sur environ 3 cm<sup>3</sup> 4 de substance solide.

Cette méthode, excellente dans de nombreux cas, ne s'est pas montrée suffisamment sensible dans le cas du tellure, probablement à cause de l'irrégularité de la surface de certains grains et des cavités qu'elle peut porter. Nous nous sommes toutefois inspiré de son principe, en modifiant la technique de façon à pouvoir faire le vide sur le liquide dans lequel est immergé le corps solide. L'opération est conduite comme dans la méthode classique du flacon, le liquide étant le tétrachlorure de carbone. On ne cherche pas à réaliser exactement l'affleurement à un trait de jauge fixe : on mesure le volume entre ce trait de jauge et la surface libre du liquide, et l'on fait la correction utile.

---

(1) LE CHATELIER et BOGITCH, *Revue de Métallurgie*, 514. 918.

Nous employons des tubes gradués par M. Baudin, sur notre demande, et portant 100 divisions pour 1 cm<sup>3</sup>, c'est-à-dire que chaque division correspond à 0 cm<sup>3</sup> 01. La longueur d'une division étant d'environ 0 mm. 45, il est encore possible d'en évaluer des fractions à l'aide d'une lunette. Pratiquement on peut apprécier le dixième de division, c'est-à-dire faire la mesure de volume à 0 cm<sup>3</sup> 001 près. Malheureusement la graduation de l'appareil comporte, malgré tous les soins qui y sont apportés, des erreurs un peu plus fortes, que nous avons pu étudier, grâce à l'amabilité de M. Baudin. Le jaugeage des tubes est obtenu en divisant en 100 parties égales l'espace occupé par 1 cm<sup>3</sup> de mercure. Les tubes n'étant jamais rigoureusement cylindriques, on doit considérer qu'une erreur résiduelle peut s'introduire pour cette raison. Cette erreur sera d'autant plus petite qu'on fera la lecture du volume plus près du trait de repère.

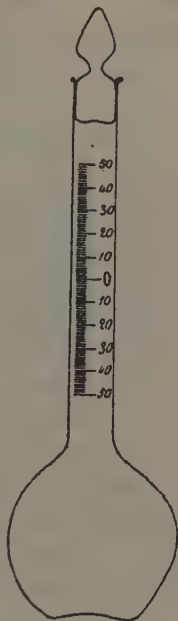


Fig. 3.

Nous opérons de la façon suivante :

Le liquide organique utilisé est le tétrachlorure de carbone qui ne dissout pas sensiblement le tellure. Nous en avons mesuré la densité dans une série de 4 tubes, construits par série de deux, en utilisant comme lunette un cathétomètre. Le thermostat est constitué par un bain d'eau dont la température est connue à 1/10° de degré près (1) :

Température	Numéro des tubes				Moyenne
	0	1	2	3	
15°	1,6005	1,6004	1,5984	1,5981	1,5993 ± 0,0012
20°	1,5895	1,5898	1,5872	1,5885	1,5887 ± 0,0015

(1) Toutes les pesées ont été réduites au vide. Les densités sont exprimées par rapport à l'eau à 15° C.

Le volume de chaque tube est déterminé jusqu'à une division prise comme terme de comparaison.

Voici les chiffres trouvés :

Températures	Numéro des tubes			
	0	1	2	3
15°	11 cm <sup>3</sup> 445	12 cm <sup>3</sup> 173	12 cm <sup>3</sup> 139	12 cm <sup>3</sup> 374
20°	11 cm <sup>3</sup> 455	12 cm <sup>3</sup> 183	12 cm <sup>3</sup> 148	12 cm <sup>3</sup> 384

La sensibilité des mesures est très satisfaisante.

Ces mesures faites, nous opérons ainsi pour mesurer la densité d'un solide :

Poids du tube vide : P.

Poids du tube vide + solide étudié : P'.

Poids du solide : P' — P.

On ajoute du tétrachlorure de carbone, en quantité suffisante pour baigner le solide. On fait bouillir dans le vide. On complète, par addition de liquide, jusqu'à une division aussi voisine que possible du repère O, et l'on fait passer un léger courant d'air dans la partie supérieure du tube pour chasser les traces de tétrachlorure qui mouillent le verre.

Poids du tube + solide + liquide : P''.

Poids du liquide : P'' — P'.

On mesure le volume exact en plaçant le tube dans le thermostat, soit :

$v$  : chiffre lu,

$V$  : volume du liquide jusqu'au repère,

$D$  : densité du liquide.

La densité du solide cherchée est donnée par la formule :

si  $v$  inférieur au repère O :

$$\frac{P' - P}{V - \left[ \frac{P'' - P'}{D} + v \right]},$$

si  $v$  supérieur au repère O :

$$\frac{P' - P}{V - \left[ \frac{P'' - P'}{D} - v \right]}.$$

Le calcul d'erreurs s'établit approximativement, en opérant sur 3 cm<sup>3</sup> du solide étudié, de tellure par exemple, dont le poids est voisin de 18 g. 700, l'expérience comportant 3 pesées à 0,0002 près et une lecture de volume à 0,001 près (les lectures étant faites très près du trait de repère, les erreurs résiduelles de graduation disparaissent) :

$$\frac{dx}{x} = \frac{0,0006}{18,700} + \frac{0,001}{3} = \text{sensiblement } \frac{1}{3000}.$$

Toutes les déterminations ont été faites à  $15^0 \pm 0^01$ .

Utilisant la méthode précédente, nous avons tout d'abord déterminé la densité du tellure pur distillé, fondu et refroidi lentement dans l'hydrogène, donc cristallisé. Voici une série de chiffres obtenus sur un même échantillon en vue d'éprouver la sensibilité de la méthode :

6,240    6,237    6,242    6,237    6,237    6,234    6,236    6,231

Moyenne des 8 mesures : 6,236.

Ecart maximum : 0,011, soit 1/600 sensiblement.

Le tellure étudié était en gros fragments, pouvant tout juste entrer dans les tubes à densité. Le même produit, granulé de façon à ce qu'il traverse le tamis 50, a donné des chiffres comparables :

6,235    6,238    6,233.    Moyenne : 6,235.

Le tellure cristallisé comportant dans sa masse des cavités, la division, en en diminuant le nombre, doit augmenter la densité, qui est dans ce cas une densité apparente. La variation est ici de l'ordre des erreurs de mesures; elle est d'ailleurs contrariée par ce fait que la division augmente les surfaces. Nous avons d'autre part mesuré la densité de tellure, cristallisé par refroidissement dans le tétrachlorure de tellure liquide. Le produit initial renfermait 12,17 o/o de chlore, et le palier de sa courbe de refroidissement était à 235° (voir courbe chlore-tellure); la masse refroidie avait été lavée à l'acide chlorhydrique concentré pour élimina-

*Ann. de Chim.*, 9<sup>e</sup> série, t. XVIII (Novembre-Décembre 1922).    21

tion du chlorure. La densité trouvée pour le tellure a été 6,233.

Enfin, nous avons fait la même détermination sur du tellure en aiguilles que l'on obtient par vaporisation dans l'hydrogène. Ces aiguilles sont formées en un point froid aux dépens d'une vapeur; elles ne devraient pas présenter de cavités.

Les chiffres obtenus sont en effet les plus élevés :

6,306    6,310    6,315. — Moyenne : 6,310.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DENSITÉ. — Nous avons chauffé dans des conditions variées le tellure étudié précédemment. Les produits sont placés dans des tubes scellés après que le vide y a été fait et chauffés dans des fours électriques réglés aussi parfaitement que possible. Après chaque chauffe, les tubes sont refroidis très rapidement, ouverts, et la densité est déterminée.

A. — Tellure cristallisé fondu dans l'hydrogène et refroidi lentement. Granulé tamis 50.

#### PREMIÈRE SÉRIE

	Température de chauffage	Durée chauffe en heures		Densité observée	Densité	
		partielle	totale		différence avec début de l'essai	accroisse- ment o/o
		Début de l'expérience		6,233		
I.	175°	61	61	6,237	0,004	0,064
II.	175°	43	104	6,256	0,023	0,36
III.	175°	69	173	6,268	0,035	0,56
IV.	360°	20	173 + 20 (175°) (360°)	6,268	0,035	0,56
V.	360°	71	173 + 91	6,266	0,033	0,53
		On trempe à — 80°				

#### DEUXIÈME SÉRIE

(Essai conduit parallèlement au premier. Conditions identiques).

	Température de chauffage	Durée chauffe en heures		observée	Densité	
		partielle	totale		différence avec début de l'essai	accroisse- ment o/o
		Début de l'expérience		6,233		
I.	265°	61	61	6,240	0,007	0,11
II.	265°	43	104	6,245	0,012	0,19
III.	265°	69	173	6,268	0,035	0,56
IV.	355°	20	173 + 20	6,268	0,035	0,56
			(265°)(355°)			
V.	360°	71	173 + 91	6,266	0,033	0,53

Après les essais V des deux séries d'expériences, les produits ne présentaient pas trace de fusion, mais bien une faible agglomération des grains, qui a nécessité un léger pilonnage.

B. — Produit identique mais en fragments plus gros, pouvant tout juste entrer dans les flacons à densité.

### TROISIÈME SÉRIE

	Température de chauffage	Durée chauffe en heures		observée	Densité	
		partielle	totale		différence avec début de l'essai	accroisse- ment o/o
		Début de l'expérience		6,236		
I.	370°	48	48	6,253	0,018	0,29
II.	370°	48	96	6,273	0,038	0,61
III.	370°	95	191	6,267	0,032	0,52

On observe la formation de petites aiguilles cristallisées aux dépens des gros cristaux.

### QUATRIÈME SÉRIE

	Température de chauffage	Durée chauffe en heures		observée	Densité	
		partielle	totale		différence avec début de l'essai	accroisse- ment o/o
		Début de l'expérience		6,236		
I.	370°	48	48	6,253	0,018	0,29
II.	370°	48	96	6,258	0,023	0,37
III.	370°	95	191	6,257	0,022	0,35
IV.	370°	69	260	6,257	0,022	0,35
V.	370°	78	338	6,266	0,031	0,50
VI.	370°	82	410	6,269	0,034	0,55

Le produit est presque entièrement transformé en petites aiguilles cristallines.

VII. 370° 24 434 6,269 0,034 0,55

On chauffe alors très près de la température de fusion. En quelques points la fusion a même commencé.

VIII. Près fusion 48 482 6,277 0,042 0,68

Ce dernier produit est chauffé à basse température.

IX. 150° 117 599 6,274 0,039 0,63

### CINQUIÈME SÉRIE

CINQUIÈME SÉRIE					
Température de chauffage	Durée chauffe en heures		Densité		
	partielle	totale	observée	différence	accroisse-
				avec début de l'essai	ment o/o
Début de l'expérience			6,236		
I. 165°	96	96	6,239	0,004	0,06
II. 165°	95	191	6,242	0,007	0,11
III. 165°	69	260	6,252	0,017	0,27
IV. 165°	78	338	6,256	0,021	0,34
V. 165°	82	410	6,269	0,034	0,55
VI. 165°	24	434	6,269	0,034	0,55

On chauffe alors très près de la température de fusion. En quelques points la fusion a même commencé.

VII. Près fusion 48 482  $\left\{ \begin{array}{l} 6,277 \\ 6,277 \\ 6,280 \end{array} \right\}$  0,042 0,68

Ce dernier produit est chauffé à basse température à nouveau :

VIII. 150° 117 599  $\left\{ \begin{array}{l} 6,276 \\ 6,276 \end{array} \right\}$  0,039 0,63

C. — Le tellure cristallisé est fondu dans un tube de quartz, dans le vide, et l'on chauffe jusqu'à l'émission franche de vapeurs jaunes. On trempe dans l'eau froide, et l'on concasse au mortier d'agate. On observe que les fragments ainsi trempés se brisent moins facilement que le tellure normal. L'absence de grandes faces de clivage, de moindre résistance, en est certainement la raison.



## SIXIÈME SÉRIE

		Densité	
	observée	différence avec début de l'essai	accroisse- ment o/o
Avant trempe. . . . .	6,233	0,04	0,64
Après trempe (traverse le tamis 50)	6,273		

## SEPTIÈME SÉRIE

Avant trempe. . . . .	6,235	0,052	0,83
Après trempe (traverse le tamis 50)	6,287		

## HUITIÈME SÉRIE

Avant trempe. . . . .	6,235		
Après trempe :			
Gros fragments. . . . .	{ 6,267 6,263		
Traverse tamis 50 . . . . .	{ 6,276 6,274	0,041	0,66
Traverse tamis 100. . . . .	6,268		

## D. — Aiguilles obtenues par vaporisation.

## NEUVIÈME SÉRIE

Début de l'expérience . . . . .	6,306	
Chauffe à 150° pendant 117 heures.	6,308	Inchangé

## DIXIÈME SÉRIE

Début de l'expérience . . . . .	6,310	
Chauffe à 425° pendant 20 heures, dans un tube de quartz et trempe brusque. . . . .	6,310	Inchangé.

E. — TELLURE AMORPHE. — Le tellure amorphe est obtenu en précipitant par le gaz sulfureux une solution acide de tétrachlorure ou d'un autre sel. L'étude de cette variété est rendue très difficile à cause de son oxydabilité.

C'est ce qui explique peut-être les divergences des valeurs données pour sa densité, et rappelées plus haut : 5,928

— 6,015 — 6,150. Pour fixer les idées sur sa facilité d'oxydation, nous dirons seulement que Beckmann et Hanslian <sup>(1)</sup> analysant un échantillon de tellure amorphe conservé sans précautions spéciales, ont trouvé pour composition centésimale : tellure (40), oxyde (60).

Parce que le produit peut ainsi renfermer de l'oxyde, nous

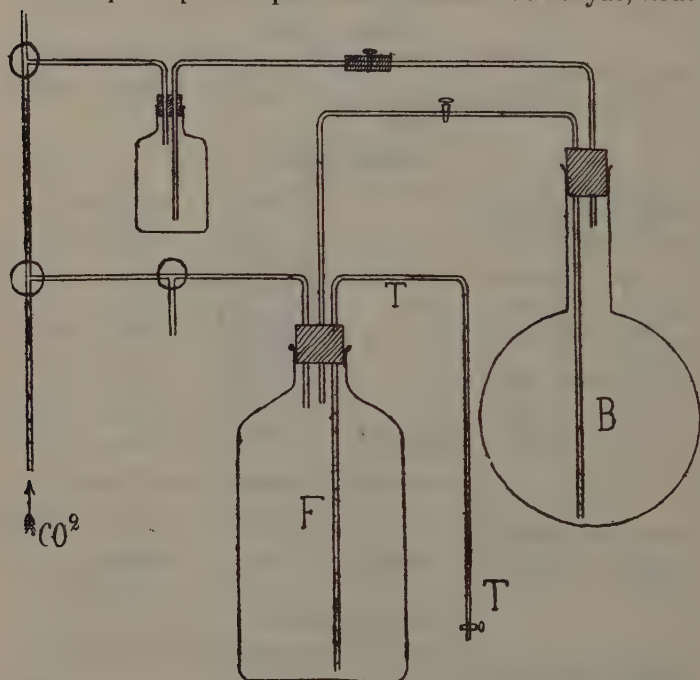


Fig. 4.

croions utile d'indiquer que le bioxyde de tellure, dimorphe, a pour densités : 5,66 (variété A), ou 5,93 (variété B), ce dernier chiffre précisément très voisin du premier donné plus haut pour le tellure amorphe.

*Préparation.* — Il nous a paru indispensable de préparer le tellure amorphe à l'abri de l'air et de le conserver dans

(1) BECKMANN et HANSLIAN, *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. LXXX, p. 221.

ces conditions, en suspension dans l'eau, son oxydabilité à l'état sec restant très grande.

Nous utilisons un appareil disposé comme le représente la figure. Le flacon F renferme une solution chlorhydrique de tétrachlorure de tellure; par T on fait arriver un courant de gaz sulfureux. La précipitation terminée, on abandonne au repos pendant quelques heures. On remplit l'appareil de gaz carbonique. En B se trouve de l'eau qu'on fait bouillir et refroidir dans un courant du même gaz.

Par glissement du tube T dans le bouchon, on décante le liquide surnageant le précipité, sous pression de  $\text{CO}_2$ . Par un jeu convenable des robinets, on siphonne l'eau de B dans F, etc... On lave ainsi, par décantations successives, avec l'eau privée d'air, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus ni acide sulfureux, ni acide chlorhydrique. Le lavage terminé, on peut prélever par T une pâte de tellure amorphe et d'eau distillée.

*Densité.* — Nous avons déterminé la densité du tellure amorphe, par une méthode particulière, au sein même de la solution de gaz sulfureux dans laquelle il a pris naissance ou au sein de l'eau distillée exempte d'air. L'oxydation est alors impossible. Le principe de cette mesure est le suivant : on détermine d'abord la densité D du liquide surnageant, puis on introduit dans l'un des flacons à densité décrits plus haut une pâte du produit et du liquide. On détermine le poids P et le volume V de cette pâte, dans laquelle on dose finalement le tellure p. Le volume  $v$  du tellure est donné par la relation :

$$v = V - \frac{P - p}{D}$$

ce qui donne pour la densité :

$$d = \frac{p}{V - \frac{P - p}{D}}.$$

Deux déterminations nous ont donné 5,87 et 5,85.

*Influence de la température.* — Le tellure amorphe obtenu par dessiccation dans le vide de la pâte précédemment préparée est de couleur gris noirâtre.

Pour étudier l'influence du chauffage sur ce produit, nous en avons placé un poids d'environ 15 g. dans un tube analogue à ceux qui nous serviront à faire les déterminations thermiques (fig. 8). Un thermomètre plonge dans la masse. Un second thermomètre indique la température du four. On détermine selon la méthode de Robert Austen la différence des deux températures en fonction de l'une d'elles.

Nous avons ainsi constaté que le tellure amorphe chauffé dans un courant de gaz inerte ( $\text{CO}^2$ ) se transforme en tellure cristallisé avec dégagement de chaleur <sup>(1)</sup>. L'échauffement commence à se manifester au voisinage de  $200^0$ , mais faiblement. La vitesse de la transformation croît avec la température et, vers  $400^0$ , elle est assez grande pour que le phénomène soit rapidement terminé. La transformation est irréversible.

Nous avons déterminé la densité du tellure ainsi chauffé à  $400^0$ . Dans cette expérience, l'échauffement avait duré 3 heures entre  $20^0$  et  $400^0$ . Après cette chauffe, le produit était chimiquement inaltéré. Physiquement, il s'était très fortement contracté et il avait pris un aspect cristallin.

La densité d'un tel produit, prise dans le tétrachlorure de carbone, s'est montrée très variable avec la grosseur des grains, comme le prouvent les chiffres ci-dessous — phénomène non observé sensiblement pour le tellure cristallisé <sup>(2)</sup> :

---

(1) Nous avons vérifié que le tellure ainsi traité est chimiquement inaltéré. Il se transforme quantitativement en sulfate basique.

(2) La densité des poudres très ténues est difficile à déterminer à cause de la difficulté qu'on éprouve, lorsqu'elles sont placées dans le tétrachlorure de carbone, à faire bouillir dans le vide les pâtes qui se forment. Pour éviter cet inconvénient, nous introduisons le tétrachlorure de carbone goutte à goutte sur la poudre, dans le vide, à l'aide d'un appareil convenable. Ainsi, il ne se forme pas de pâte, et le tétrachlorure en se vaporisant entraîne l'air adhérent aux grains.

Grains traversant le tamis 50.	. . .	Densité :	6,063-6,064
—	— 100.	—	6,170
—	— 120.	—	6,174-6,175

Ces résultats montrent que le produit, quoique cristallin, reste poreux, en raison des conditions de sa formation. La densité est d'autant plus élevée que la poudre est plus fine et se rapproche, pour le produit le plus fin, de la densité du tellure cristallisé. On n'atteint toutefois pas exactement cette densité, parce que l'on ne peut pas supprimer complètement, dans le temps qu'a duré la chauffe, les cavités internes.

En effet, en chauffant à nouveau le produit dans le vide vers 350°-400°, l'agglomération se poursuit, les cavités internes tendent à disparaître, ce qui se manifeste par l'accroissement de la densité, et par ce fait que la densité ne varie presque plus pour des grosseurs de grains différentes, comme le montrent les chiffres suivants, comparativement aux précédents :

	1 <sup>re</sup> chauffe ci-dessus	Après 48 heures à 350°	Après 96 heures à 350°	Après 144 heures à 350°
Grains traversant le tamis 50. . . .	6,063	6,190	6,223	
Grains traversant le tamis 120 . . .	6,174	6,196	6,228	6,231
Différence des densi- tés pour des gros- seurs différentes.	0,111	0,006	0,005	

On retrouve ainsi après une chauffe prolongée sensiblement la densité du tellure cristallisé ordinaire.

*Nature du tellure amorphe.* — L'ensemble de nos observations sur le tellure amorphe peut se résumer ainsi :

Lorsque l'on prépare du tellure amorphe par l'action du gaz sulfureux sur une solution chlorhydrique de tétrachlorure, on constate tout d'abord la formation de tellure col-

loïdal, donnant une solution bleu clair. Peu à peu, la coloration de cette solution devient de plus en plus foncée, puis apparaissent des flocons noirs qui se déposent lentement et qui constituent le tellure dit amorphe.

Le tellure amorphe peut donc être regardé comme le produit de transformation du tellure colloïdal, et comme il donne lui-même du tellure cristallisé lorsqu'on le chauffe, l'état colloïdal et l'état amorphe constituent ici deux formes d'évolution, toutes deux instables et transitoires, deux « états protomorphiques » successifs, selon l'heureuse expression de M. A. Villiers <sup>(1)</sup>.

*Résumé.* — Nous rapportons ci-dessous l'ensemble des résultats des expériences précédentes, en plaçant sous la même accolade les essais faits sur un même produit, lorsqu'il a été chauffé successivement à des températures différentes :

#### 1<sup>o</sup> TELLURE CRISTALLISÉ

##### *Tellure fondu et refroidi lentement*

	Densité
Gros fragments . . . . .	6,236
Grains traversant le tamis 50 .	6,235
<i>Tellure cristallisé dans le tétrachlorure fondu.</i> . . . .	6,233
<i>Aiguilles obtenues par vaporisation.</i> . . . .	6,310

#### INFLUENCE DU CHAUFFAGE A DIVERSES TEMPÉRATURES

##### *Tellure fondu, refroidi lentement et recuit*

##### A. — Grains traversant le tamis 50 :

	Température de chauffage	Durée de chauffe	Densité en fin d'expérience	Accroissement final de la densité o/o
1 <sup>re</sup> Série . {	175°	173 h.	6,268	0,56
	360°	91 h.	6,266	0,53
2 <sup>e</sup> Série . {	265°	173 h.	6,268	0,56
	360°	91 h.	6,266	0,53

(1) A. VILLIERS, *Annales de Chimie* (9), V, 109, 1916.

## B. — Gros fragments :

3 <sup>e</sup> Série . .	370°	191 h.	6,267	0,52
4 <sup>e</sup> Série . .	} près fusion	370° 434 h.	6,269	0,55
		48 h.	6,277	0,68
		150° 117 h.	6,274	0,63
5 <sup>e</sup> Série . .	} près fusion	165° 434 h.	6,269	0,55
		48 h.	6,277	0,68
		150° 117 h.	6,276	0,63

*Tellure fondu et trempé*

6 <sup>e</sup> Série . . . . .	6,273	0,64
7 <sup>e</sup> Série . . . . .	6,287	0,83
8 <sup>e</sup> Série . . . . .	6,276	0,66

*Aiguilles obtenues par vaporisation*

9 <sup>e</sup> Série . .	150°	117 h.	inchangé	inchangé
10 <sup>e</sup> Série . .	425°	20 h.	inchangé	inchangé

## 2° TELLURE AMORPHE : 5,85-5,87

20°-400°	3 h.	6,174
250°	48 h.	6,196
350°	96 h.	6,228
350°	144 h.	6,231

Ce tableau montre d'abord que le tellure cristallisé pur paraît avoir deux densités différentes : 6,236 (cristallisation après fusion), 6,310 (cristallisation par vaporisation). L'étude méthodique de l'action du chauffage à différentes températures doit permettre de dire s'il s'agit ici de variétés allotropiques.

On peut tirer du tableau précédent les données suivantes sur la densité que prend le tellure, cristallisé par fusion, et recuit à des températures croissantes :



N° de série	Température	Durée de chauffe pour obtenir la densité invariable	Densité en fin d'expérience
5	165°	410 h.	6,269
1	175°	173 h.	6,268
2	265°	173 h.	6,268
3	370°	96 h. (1)	6,267
4	près fusion	—	6,277

On voit que dans ces expériences, où il y a accroissement de la densité par recuit du tellure fondu refroidi lentement, la limite atteinte est à peu près la même, quelle que soit la température du recuit jusqu'à 370°. La vitesse du phénomène change seule : elle croît avec la température. La limite est plus élevée au voisinage de la fusion. On se rapproche dans tous les cas, mais sans l'atteindre, de la densité du tellure obtenu par vaporisation.

Nous pensons qu'il faut attribuer cette variation de la densité à une recristallisation lente dont l'effet est de réduire des cavités internes. C'est ce qui permet de comprendre que la densité du tellure fondu et trempé ou celle du tellure en aiguilles obtenu par vaporisation soit plus élevée que celle du tellure ordinaire. Dans le cas de trempé rapide du corps fondu, les cavités sont moindres que s'il y a refroidissement lent : la densité est plus élevée. Dans le cas des aiguilles formées aux dépens d'une vapeur, les cavités sont réduites au minimum : la densité est maxima.

La densité du tellure obtenu par vaporisation (6,310) est invariable à toute température. Chacune de ces aiguilles est formée d'un cristal unique, sans cavités, et la densité est la densité vraie du tellure cristallisé.

Il n'apparaît pas, d'après l'étude de la densité, que, comme l'ont dit M. Berthelot et Fabre, le tellure fondu et trempé renferme du tellure amorphe. Les faibles chaleurs de

---

(1) Un peu plus lent à la même température dans la 4<sup>e</sup> série.

saturation observées par eux doivent être dues à la présence d'oxyde dans le tellure examiné, en proportions variables.

Enfin, en ce qui concerne le tellure amorphe, très difficilement obtenu à l'état sec exempt d'oxyde, il se transforme par voie *exothermique et irréversible* en tellure cristallisé.

En résumé, que l'on considère la transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé, ou celle que subit le tellure cristallisé par recuit, les phénomènes observés sont toujours *irréversibles*. La notion d'allotropie dynamique proposée par Cohen et Kröner ne doit donc pas être retenue, cette notion se rapportant à un phénomène qui serait nécessairement réversible. D'autre part, la transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé se fait avec un effet thermique inverse de celui trouvé par M. Berthelot et Fabre.

#### Chaleur de réaction du tellure

Cette contradiction entre nos résultats et ceux de M. Berthelot et Fabre nous a conduit à reprendre le travail de ces derniers auteurs, en faisant, comme eux, des mesures calorimétriques.

Ils ont étudié trois produits différents qu'ils ont distingués par leur chaleur de réaction sur un mélange de brome et d'eau de brome :

I. — Tellure cristallisé par fusion dans l'hydrogène ; par précipitation des tellurures ; par décomposition de  $\text{TeH}^2$  :

33 Cal. 32 (pour 64 g.), soit 66 Cal. 40 pour 127 g. 5.

II. — Tellure amorphe précipité par l'acide sulfureux :

21 Cal. 292, soit 42 Cal. 41 pour 127 g. 5.

III. — Tellure trempé :

[de 21 Cal. 20 à 29 Cal. 09], soit 42 Cal. 23 à 57 Cal. 95 pour 127 g. 5.

Nous avons discuté antérieurement l'équation de transformation proposée par M. Berthelot et Fabre, comme conclusion

de ces mesures. Le tellure amorphe donnerait du tellure cristallisé avec absorption de chaleur, et le tellure trempé serait un mélange de tellure amorphe et de tellure cristallisé.

La grande oxydabilité du tellure amorphe à la température ordinaire pourrait expliquer la faible chaleur de réaction trouvée pour ce produit. Toutefois, M. Berthelot et Fabre ont eu connaissance de cette propriété et ils donnent comme preuve décisive de l'absence d'oxyde dans le tellure amorphe qu'ils emploient sa volatilité presque complète dans l'hydrogène, sans variation de poids supérieur à 1/1.000. Le tellure trempé est obtenu par eux par fusion à l'air, dans un creuset, du corps cristallisé et projection dans de l'eau froide : on conçoit que dans ces conditions il puisse y avoir oxydation partielle ; c'est ce que nos propres expériences vont mettre en évidence.

Nos premiers essais nous ont tout d'abord montré que le mélange de brome et d'eau de brome n'attaque le tellure « pur » que très imparfaitement. Les fragments de tellure mouillés par l'eau sont très difficilement attaqués par le brome liquide. De plus les grains du tétrabromure qui se forme sont hydrolysés en partie, de sorte que l'état final du système est mal défini.

Nous avons donc adopté une autre technique.

Nous avons utilisé comme liquide d'attaque une solution de brome dans de l'acide chlorhydrique assez concentré, qui dissout le tétrabromure formé, et de cette manière les liquides correspondant à l'état initial et à l'état final sont homogènes et limpides. Nous avons utilisé la solution suivante :

Acide chlorhydrique concentré pur . . . .	400
Eau distillée . . . . .	400
Brome. . . . .	40

Le tellure cristallisé est attaqué très rapidement : il suffit de le projeter et d'agiter vivement. Le tellure amorphe est instantanément dissout : nous l'introduisons sous forme d'une pâte préparée et manipulée entièrement à l'abri de l'air, comme nous l'avons indiqué précédemment <sup>(1)</sup>. Dans ce dernier cas, il y a addition d'eau, avec le tellure, d'où nécessité de déterminer préalablement la chaleur de dilution du réactif par des quantités d'eau variables et de faire la correction utile. Nous avons dû en outre déterminer la chaleur spécifique des différentes solutions.

Nous avons opéré sur 400 cm<sup>3</sup> de réactif. Voici les chiffres trouvés pour ces déterminations préliminaires :

Eau ajoutée à 400 cm <sup>3</sup> de réactif	Chaleur spécifique après dilution	Chaleur de dilution par gramme d'eau ajoutée (cal.)
—	—	—
0	0,702-0,705	»
14	0,702	8,31-8,31
23	»	8,21
29	0,699	7,90
45	0,695	7,75
54	»	7,38
57	»	7,29
66	0,695	7,28
76	»	6,44
83	»	6,40

A l'aide de ces données, nous avons pu faire des mesures comparatives assez précises. Nous avons utilisé les deux thermomètres calorimétriques de Baudin nos 16.633 et 16.634.

---

<sup>(1)</sup> Le tellure est dosé, après la détermination, par pesée à l'état de sulfate basique.

## TELLURE CRISTALLISÉ

*Tellure fondu et refroidi lentement*

		Calories dégagées	Calories dégagées par Te = 127,5
	Poids traité	Petites calories	Grandes calories
Préparation I . . .	2,0290	713,45	44,83
	1,2527	445,36	45,32
Même fragment . . .	2,2376	785,02	44,73
	2,1243	748,68	44,03
Autre fragment . . .	1,3164	462,29	44,77
Préparation II . . .	1,2000	415,77	44,17

*Tellure cristallisé dans le tétrachlorure fondu*

2,1857	755,95	44,09
1,5229	529,16	44,33
2,9273	1.057,73	46,06
1,2344	433,21	44,74

*Aiguilles obtenues par vaporisation*

1,5537	546,61	44,85
1,6076	564,05	44,73

*Tellure trempé*

A partir du produit ci-dessus. . . . .	1,0799	376,52	44,45
Préparation I. . . . .	1,4858	516,08	44,28
A partir du produit ci-dessus. . . . .	2,3541	849,70	46,02
Préparation II. . . . .	2,5565	898,04	44,78

TELLURE AMORPHE. — Dans ces expériences, le tellure étant introduit sous forme d'une pâte avec l'eau distillée, on le dose, après la détermination, par pesée à l'état de sulfate basique, comme nous l'avons indiqué :

Poids de tellure traité	Calories dégagées toutes corrections faites	Calories dégagées pour Te = 127,5
—	Petites calories	Grandes calories
—	—	—
0,7499	279,67	47,55
0,6427	240,09	47 46
1,0148	375,83	47,22

Des chiffres ci-dessus, on peut tirer les valeurs moyennes suivantes pour chacun des produits examinés :

Te cristallisé fondu et refroidi lentement. . . . .	44,64
Te cristallisé fondu et trempé . . . . .	44,88
Te cristallisé dans le tétrachlorure . . . . .	44,80
Te aiguilles obtenues par vaporisation . . . . .	44,79
Te amorphe. . . . .	47,41

Il résulte de ces chiffres qu'il y a, au point de vue thermochimique, identité entre les quatre premiers produits cités, pour la chaleur de réaction desquels on peut admettre la valeur moyenne suivante : 44 Cal. 78. Le tellure cristallisé obtenu de diverses manières, même par trempe du liquide, est toujours identique.

Le tellure amorphe se distingue nettement des produits cristallisés par une chaleur de réaction plus élevée. On peut donc admettre deux variétés allotropiques du tellure : le tellure cristallisé et le tellure amorphe, entre lesquels nous mettons en évidence la relation *irréversible* suivante :

$$\text{Te amorphe} = \text{Te cristallisé} + 2 \text{ Cal. } 63.$$

Cette relation et, d'autre part, l'identité montrée plus haut du tellure trempé et du tellure non trempé, sont des conclusions contraires à celles de M. Berthelot et Fabre. Elles confirment celles qui nous ont été antérieurement fournies par l'étude des courbes d'échauffement et celle des densités.

Nos résultats conduisent à faire rentrer le tellure amorphe dans la règle générale : c'est une forme métastable, pour laquelle toutes les températures où le tellure est solide sont inférieures à celles où il peut être stable. Si le point de vue

de Tammann trouvait jusqu'ici dans l'unique exemple du tellure une justification, il semble devoir être abandonné aujourd'hui.

La théorie de l'allotropie dynamique, que MM. Cohen et Kröner ont voulu illustrer par l'exemple du tellure, est au contraire infirmée par nos propres expériences. Les constantes physiques de cet élément gardent leur signification classique.

Enfin, toutes les analogies que l'on a voulu mettre en évidence entre le tellure et le soufre, par la comparaison des phénomènes d'allotropie, ne doivent plus être retenues. Le tellure se différencie nettement par l'existence d'une seule forme cristalline et par l'identité du produit trempé et du produit non trempé.

---

## SUR L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'AMMONIAC PAR L'AIR AU CONTACT DU PLATINE

Par M. EUGÈNE DECARRIÈRE

---

(20-10-22)

---

### INTRODUCTION

Le chimiste français Kuhlmann signala dès 1839 la possibilité d'obtenir l'acide nitrique en oxydant le gaz ammoniac par l'air au contact de diverses substances, notamment en présence du platine <sup>(1)</sup>.

La réaction fut étudiée en vue d'applications industrielles, il y a un peu plus de quinze années, par Wilhelm Ostwald <sup>(2)</sup>;

---

NOTA. — Les annotations et les indications bibliographiques concernant l'Introduction sont reportées pages 314 et suivantes.

*Ann. de Chim.*, 9<sup>e</sup> série, t. XVIII (Novembre-Décembre 1922).



depuis lors, et plus particulièrement depuis le début de la guerre de 1914-1918, qui donna lieu à une formidable consommation d'explosifs nitrés, elle fut l'objet d'un nombre important de recherches ; mais, en dépit de l'intérêt énorme qu'elle présente, surtout si on l'associe à la synthèse du gaz ammoniac, on ne trouve nulle part dans la littérature pourtant abondante qui lui a été consacrée <sup>(3)</sup> une étude complète de la catalyse par un métal donné ou du fonctionnement d'un catalyseur de forme déterminée : l'auteur s'est contenté le plus souvent des renseignements pratiques que lui a fournis un certain type d'appareil essayé dans des conditions trop peu variées ; parfois même les résultats sont manifestement erronés du fait de l'emploi d'un procédé d'expérimentation ou d'un mode de calcul défectueux <sup>(4)</sup>.

A la demande de M. P. Pascal, qui s'est efforcé de combler cette lacune <sup>(5)</sup>, j'ai mis au point au laboratoire une méthode de détermination sérieuse des rendements en azote oxydé ; elle nous a permis d'étudier en collaboration intime, dans le cas du platine, les influences respectives de la forme du catalyseur, de la température de la réaction, de la durée de contact et de la composition des mélanges d'ammoniac et d'air soumis à la catalyse <sup>(6)</sup>. J'ai pu ensuite me rendre compte du rôle nocif de certaines impuretés gazeuses qui accompagnent le gaz ammoniac obtenu à partir de la cyanamide calcique industrielle <sup>(7)</sup>.

Laissant de côté des recherches faites par la même méthode en utilisant d'autres catalyseurs que le platine pur, je diviserai mon exposé en trois parties <sup>(8)</sup> :

- 1° Etude du dispositif et du mode opératoire ;
- 2° Oxydation catalytique du gaz ammoniac pur ;
- 3° Oxydation catalytique du gaz ammoniac en présence d'impuretés gazeuses.

D'autres essais relatifs à des sujets connexes se poursuivent d'ailleurs à l'Institut de Chimie Appliquée de Lille.

# ANNOTATIONS ET INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) *Ann. d. Ch.*, 29 (1839), 281.  
 — Literaturzusammenstellung in DAMMER, *Anorg. Chem.* 2, I, 53.  
 (2) OSTWALD et BRAUER, *Chem. Ztg.*, I (1903), 457.  
 — *Berg. Hüttenm. Rundsch.*, 3 (1906), 71.  
 (3) Il convient de citer en particulier :  
 — SCHWARTZ, *Dingler's Polyt. Journ.*, 218, 219 (Obtention d'un rendement de 60 o/o avec le manganate de sodium comme substance de contact).  
 — FR. BAYER et Cie, *Chem. Ztg.*, I (1904), 531 (Catalyse en présence des oxydes de fer et de cuivre, ou des cendres de pyrites).  
 — O. SCHMIDT u. R. BÖCKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1906), 1366 (Les auteurs déplorent le manque de données précises concernant les rendements antérieurement obtenus et emploient comme catalyseurs le platine et l'amiante platiné, comme oxydant l'air, le débit gazeux étant de 4 litres en 1 à 2 heures ; ils indiquent que les rendements, qui sont généralement de 75 à 76 o/o, ont parfois dépassé 80 o/o et émettent l'avis qu'il doit exister une température optima).  
 — ORLOW, *E. Centr. Blatt*, II (1908), 1.499 (Le catalyseur est constitué par un tissu en fil de cuivre).  
 — WENDRINER, *Zeit. angew. Ch.* (1910), 2097 (L'auteur pense que la température optima varie en sens inverse du poids atomique du métal figurant dans la substance active ; avec le bioxyde d'uranium, la transformation serait intégrale à 400°-500°).  
 D. MENEGRINI, *Gazetta chimica italiana* I (1912), 126 et I (1913), 81 (La catalyse par une spirale de fil de platine, enroulée en cône et chauffée électriquement, est étudiée entre 350° et 680° et ne révèle pas d'optimum de température ; la réaction commencerait vers 350°. — Les pyrites grillées, les oxydes de fer, chrome, manganèse, cérium, néodyme, praséodyme et lanthane sont ensuite essayés comme substances de contact, entre 300° et 650°, en présence d'un excès d'ammoniac).  
 — HELEN R. HOSMER, *J. industr. engin. Chem.*, 9 (1917), 424. *Literature of Nitrogen Industries*, 1912-1916 (Article bibliographique de même que le suivant).  
 — JOHN C. BOYCE, *Met. Chem. Engin.*, 17 (1917), 228. « Bibliogra-

phy of the Production of Synthetic Nitric Acid and Synthetic Ammonia ».

- MAXTED, *J. of the Soc. of Chem. Industry*, 14 (1917), 31 juillet (L'auteur indique les rendements qu'il a obtenus au cours de divers essais, en particulier à l'aide du fer activé par divers métaux).
- P. WENGER et C. URFER, *Annales de Chimie Analytique*, 23 (1918), 97 (Les recherches portent sur les propriétés catalytiques de l'amiante platiné, entre 357° et 610°, et de l'amiante rhodié, entre 330° et 662°; l'oxydant employé est l'oxygène. Les températures indiquées sont celles du four qui chauffe la masse de contact et les résultats sont en désaccord avec ceux déjà connus; les auteurs obtiennent en particulier d'excellents rendements avec le noir de platine, contrairement aux affirmations d'Ostwald, et attribuent ces divergences aux différences de composition des mélanges gazeux soumis à la catalyse).
- CHARLES L. PARSONS, *J. Indust. Engin. Chem.*, 11 (1919), n° 6, 541 (Exposé des essais effectués en vue d'établir un modèle de convertisseur à toiles de platine pour l'usine de Syracuse, dans l'Etat de New-York).
- CHARLES SNOWDEN PIGGOT, *Journ. of the Amer. Soc.*, 43 (1921), 2034 (Les substances de contact essayées contiennent toutes du manganèse et sont constituées, soit par du bioxyde de manganèse, seul ou mélangé à d'autres oxydes, soit par divers alliages de manganèse, cuivre, argent et fer).
- (4) C'est ainsi qu'en 1912, KARL KAISER, professeur à l'Université de Heidelberg, prétendit avoir obtenu dans son usine d'essai de Spandau, près de Berlin, des rendements en azote oxydé bien supérieurs à 100 0/0; des expériences faites avec le dispositif de KAISER, mais avec une méthode de calcul correcte, ont montré dès 1913 qu'en réalité l'azote de l'air ne prenait pas part à la réaction.
- (5) De nombreux documents, complétés à l'aide d'essais industriels et d'expériences de laboratoire, ont permis à M. PASCAL d'étudier de façon très détaillée l'oxydation catalytique du gaz ammoniac et les questions connexes. En particulier, pour la description, le mode de fonctionnement et la comparaison des divers types de convertisseurs employés, on consultera utilement :
- *Synthèses et Catalyses industrielles*, Leçons professées à

- l'Institut de Chimie de Lille par M. PASCAL, fascicule I (1919-1920), et
- Conférences faites devant la Soc. Chim. de France (1920), 30 avril, « L'acide nitrique synthétique ».
  - (<sup>6</sup>) Un exposé de cette partie du travail se trouve dans le *Bulletin de la Soc. chim. de France*, 4<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 489 (1919), sous le titre : « Etude de l'oxydation catalytique de l'ammoniac », par MM. PAUL PASCAL et EUGÈNE DECARRIÈRE.
  - (<sup>7</sup>) Les résultats obtenus ont été résumés dans les notes suivantes :
    - *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLXXII, n° 26, 27 juin 1921. « Sur le rôle des impuretés gazeuses dans l'oxydation catalytique du gaz ammoniac. Influence de l'hydrogène sulfuré ».
    - *Ibid.*, t. CLXXIII, n° 3, 18 juillet 1921. — *Id.*, influence de l'acétylène et de mélanges d'acétylène et d'hydrogène sulfuré ».
    - *Ibid.*, t. CLXXIV, n° 7, 13 février 1922. — « *Id.*, influence de l'hydrogène phosphoré ».
    - *Ibid.*, t. CLXXIV, n° 11, 13 mars 1922. — « *Id.*, influence de mélanges d'acétylène, d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène phosphoré ».
  - (<sup>8</sup>) Pour un exposé plus complet voir :  
E. DECARRIÈRE, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Lille, juillet 1922 « Sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air au contact du platine ».

## PREMIÈRE PARTIE

### *Dispositif et mode opératoire.*

#### I. GÉNÉRALITÉS

L'appareil comprend en principe, montés en série, le générateur du mélange d'air et d'ammoniac, le tube-laboratoire contenant le catalyseur et le dispositif d'absorption des produits de la réaction.

Les mélanges gazeux sont obtenus, dirigés sur le platine, et les oxydes de l'azote formés sont amenés dans la partie

destinée à leur absorption en aspirant à travers tout l'appareil de l'air assujéti tout d'abord à barboter dans une solution aqueuse d'ammoniac de concentration convenable ; le titre en ammoniac du gaz soumis à la catalyse est établi en le faisant passer dans une quantité connue d'une solution titrée d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle soit neutralisée et en déterminant le volume de l'air restant.

Le tube-laboratoire *BC*, en quartz fondu, logé dans la gouttière d'une grille à combustion (fig. 1, p. 318-319) est chauffé à son extrémité antérieure *B* à l'aide de quelques becs, réglés une fois pour toutes ; en regard du platine, à l'aide de deux becs rapprochés dont on fait varier le débit suivant la température à réaliser, et enfin, de là jusqu'à l'orifice de sortie *C*, au moyen d'une résistance chauffante *R*, en forme de cylindre creux, destinée à empêcher les condensations dans le tube même. La pince thermoélectrique en platine — platine rhodié d'un pyromètre de précision Chauvin et Arnoux s'avance, protégée par une gaine en quartz, jusque dans le catalyseur et fournit la température de la soudure à moins de 3° près.

L'absorption des oxydes de l'azote est assurée par un nombre suffisant de flacons laveurs à solution aqueuse de soude. Quant au dispositif d'aspiration, il est conçu de façon à permettre à la fois la détermination du titre en ammoniac et la circulation des gaz à des vitesses sensiblement constantes ; complété comme je l'indiquerai, il se prête à l'établissement d'un régime permanent de fonctionnement de l'appareil, au prélèvement dans ces conditions des produits formés à partir d'une quantité connue du mélange gazeux initial et par suite au calcul du rendement atteint dans chaque expérience.

## 2. REALISATION DES MÉLANGES D'AIR ET D'AMMONIAC

La solution ammoniacale, de densité comprise en général entre 0,950 et 0,965, — c'est-à-dire de teneur en ammoniac



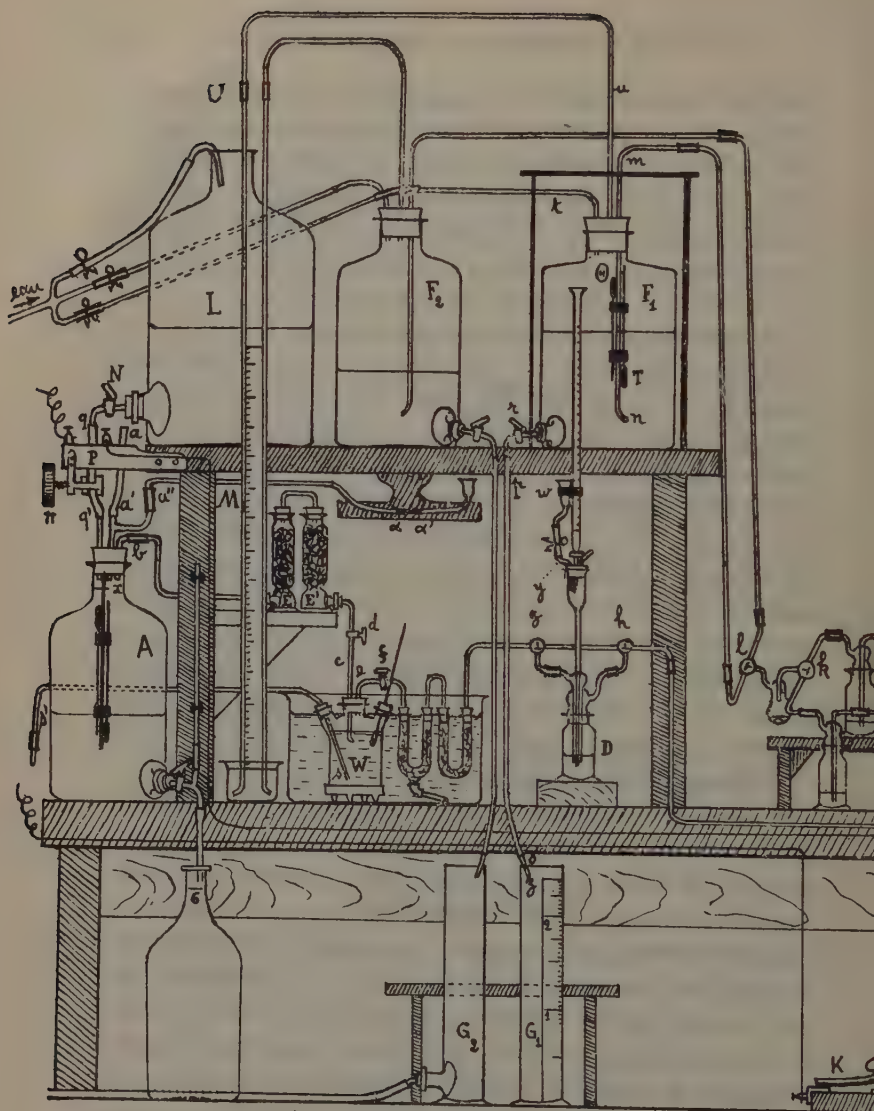
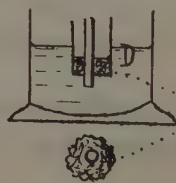


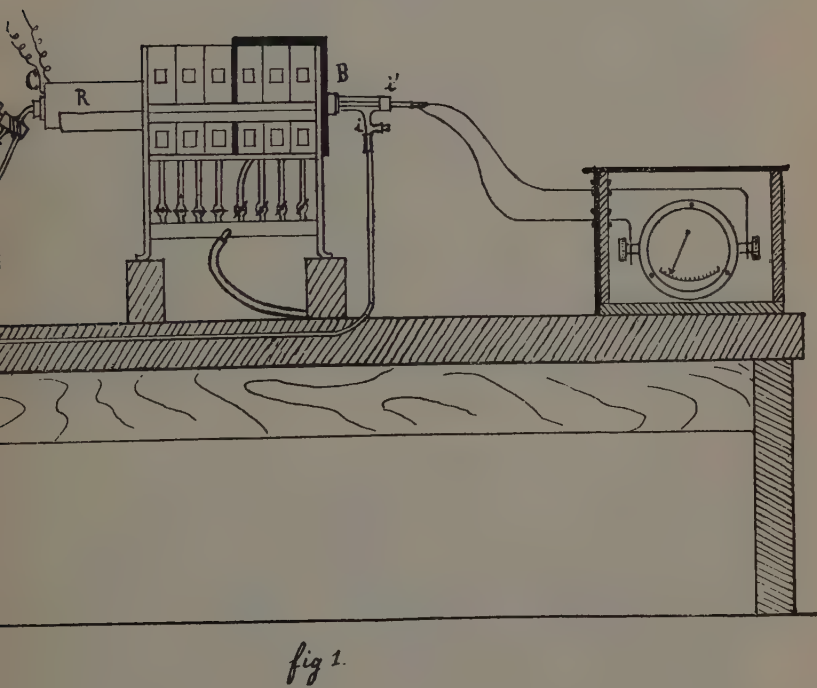
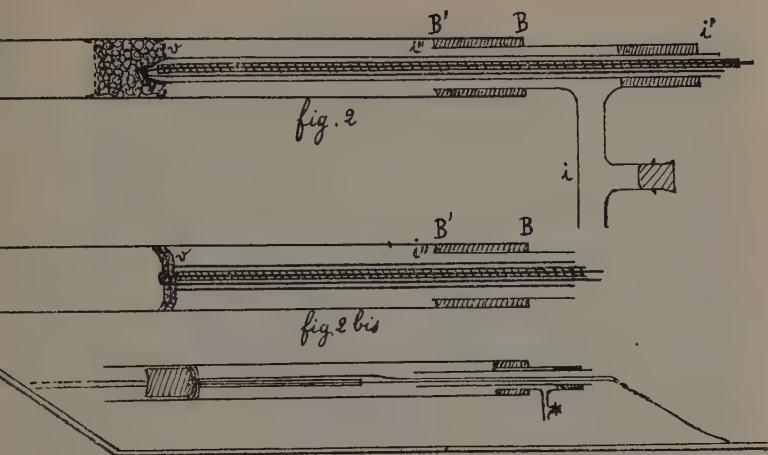
fig 1.



bec de la  
burette



ron  
en pierre





allant de 12,75 à 8,60 o/o environ, — est contenue dans un flacon de Woulf *W* à deux tubulures; ce récipient, dont le volume est approximativement 1 l. 300, est disposé dans un vase cylindrique en verre où il est entouré de cinq litres et demi d'eau; ainsi mise à l'abri de toute variation importante de la température ambiante, la solution est d'autre part protégée contre l'apport de gaz carbonique et d'impuretés provenant de l'atmosphère du laboratoire à l'aide de deux éprouvettes à dessécher les gaz *E*, *E'*, à ponce très grossièrement concassée, imprégnée d'acide sulfurique dans la première, de potasse dans la seconde.

Le tube d'arrivée de l'air, *c*, pénètre dans le flacon de Woulf par l'ouverture médiane et se termine un peu au-dessous de la surface libre du liquide par une pointe effilée horizontale munie d'un orifice très petit; le mélange intime d'air et d'ammoniac est ainsi parfaitement réalisé, et la constance de sa composition est assurée par l'invariabilité de la concentration et de la température de la solution au voisinage de l'ajutage, les particules liquides simultanément appauvries et refroidies étant chassées vers la paroi. Un thermomètre fixé dans l'une des tubulures a son réservoir immergé dans cette région; sa graduation, en cinquièmes de degré, permet d'estimer le vingtième de degré; ses indications sont pratiquement fixes au cours d'une expérience.

Dans l'ouverture médiane est en outre assujetti le tube abducteur, *e*, et la seconde tubulure livre passage à une sorte de siphon servant à modifier la concentration de la solution et par suite le titre en ammoniac: l'une des branches, *s*, débouche au fond du flacon tandis que l'autre, *s'*, ordinairement fermée à l'aide d'un court tube de caoutchouc et d'un bout d'agitateur, est utilisée pour aspirer de l'extérieur une portion convenable du liquide, puis, après avoir établi une certaine dépression intérieure, pour la remplacer par un égal volume d'ammoniaque plus forte ou plus faible

et enfin pour homogénéiser par la rentrée de bulles d'air le mélange ainsi obtenu.

Le tube abducteur *e*, très court, est relié à un tube en U contenant des fragments de soude destinés à retenir la vapeur d'eau entraînée; la petite quantité de solution qui à la longue se forme à la surface des fragments rencontrés les premiers par les gaz gagne progressivement la partie inférieure et, par un tube de vidange et un raccord en caoutchouc, s'écoule dans un récipient de 2 à 3 cm<sup>3</sup> de capacité, ce qui rend moins fréquente la nécessité de renouveler la soude. Vient ensuite un second tube en U dont le contenu, identique à celui du précédent, n'a jamais dû être changé au cours d'une série d'expériences même très longue. La soude retient un peu de gaz ammoniac, ce qui ne présente aucun inconvénient en régime permanent, les deux tubes étant assez profondément immergés dans l'eau du vase cylindrique pour que leur soit évitée toute variation de température pouvant entraîner une modification de titre.

Pour parer à tout changement inutile, on laisse fermés trois robinets en dehors des heures de fonctionnement : l'un, *f*, est situé entre le flacon de Woulf et les tubes en U, et les deux autres, *d*, *g*, permettent d'isoler cet ensemble du reste de l'appareil.

### 3. OBTENTION DE DÉBITS GAZEUX CONSTANTS

L'aspirateur est constitué par un flacon *F*<sub>1</sub> d'une capacité voisine de 10 litres 5 tubulé inférieurement. La tubulure est munie d'un robinet à voie large, *r*, prolongé par un tube vertical en caoutchouc, *po*, de longueur variable avec le débit gazeux à réaliser. Le col est fermé par un bouchon que traversent trois tubes mais que deux d'entre eux ne dépassent pas vers l'intérieur : l'un de ceux-ci, *t*, est relié à un robinet de la canalisation d'eau et le second, *u*, communique avec un manomètre barométrique à eau, *U*; quant au troisième, *m*,

qui descend au contraire jusqu'au niveau de la tubulure où il se termine par un ajutage horizontal,  $n$ , il sert de tube adducteur lorsqu'on produit l'aspiration nécessaire à la circulation des gaz en faisant écouler de l'eau contenue dans le flacon. Celui-ci constitue ainsi une sorte de flacon de Mariotte employé de façon dynamique, permettant la mesure de la pression du gaz qui surmonte le liquide ainsi que le renouvellement de ce liquide, et muni d'un long tuyau d'écoulement destiné à reporter l'action de la pression atmosphérique relativement loin au-dessous de l'extrémité  $n$  du tube adducteur.

Désignons par  $h_1$  la distance verticale des orifices  $n$  et  $o$ , par  $h_2$  la somme des épaisseurs de liquide, évaluées en hauteurs d'eau équivalentes, que les bulles ont à traverser entre  $n$  et  $E$ ,  $b$  ou  $a$ . Supposons la solution ammoniacale remplacée par de l'eau et la température uniforme d'un bout à l'autre de l'appareil. Afin de pouvoir négliger les frottements, faisons écouler lentement le liquide de l'aspirateur ; la pression atmosphérique s'exerçant en  $o$  comme en  $a$ , il suffit pour cela de donner à  $h_1$  une valeur légèrement supérieure à celle de  $h_2$ . L'invariabilité de  $h_1$  et de  $h_2$  entraîne celle de la force élastique de l'air en  $n$  et par suite la pression reste constante, soit pour l'eau, soit pour l'air, dans une même section traversée par l'un de ces fluides. Les débits de gaz et de liquide sont donc sensiblement constants.

Il en est encore de même dans le cas d'une expérience, où interviennent, en même temps que les variations de volume et de température dues à la formation du mélange gazeux, à sa catalyse et à l'absorption des produits formés, les frottements qui tendent à ralentir la circulation des gaz et l'écoulement de l'eau : pour chaque valeur, même notable, de la différence  $h_1 - h_2$ , les indications d'un manomètre à huile de vaseline mis en communication avec une section quelconque de l'appareil demeurent pratiquement invariables ; ainsi, dans un essai où le catalyseur était relativement peu perméa-

ble aux gaz, les dénivellations du manomètre branché en *i*, à l'entrée du tube de quartz, oscillaient entre 240 et 243 mm. pendant que, d'autre part, la durée de l'écoulement de 1 litre d'eau restait comprise entre 1 min. 14 sec. et 1 min. 16 sec.

On verra dans la troisième partie du Mémoire quel intérêt présente la constance de la pression ou voisinage de B pour l'introduction de quantités dosées d'impuretés gazeuses ; j'insisterai seulement sur ce fait que, les réactions dont le catalyseur est le siège étant assez fortement exothermiques <sup>(1)</sup>, toute modification dans le débit du mélange d'air et d'ammoniac fait varier la température du platine et le rendement qui en dépend.

Un deuxième aspirateur F<sub>2</sub> identique au premier et réglé de façon à fournir pour l'eau la même vitesse d'écoulement, rend possible le fonctionnement continu de l'appareil : un robinet à trois voies, *l*, qui met en communication le dispositif d'absorption avec l'un ou l'autre à volonté, permet de les substituer instantanément l'un à l'autre sans qu'il en résulte de changement dans le débit gazeux.

#### 4. REGLAGE DE LA TEMPÉRATURE DU CATALYSEUR

L'appareil fonctionnant en régime permanent, si l'on arrête l'aspiration, c'est-à-dire si l'on abandonne le catalyseur au seul chauffage extérieur en supprimant l'apport de chaleur dû à la réaction, le pyromètre accuse en quelques minutes un abaissement de température d'autant plus grand que la catalyse était plus active. Très faible aux hautes températures qui en croissant abaissent le rendement, cette variation thermique peut au contraire être considérable aux basses températures où l'inverse a lieu : pour un même titre en ammoniac du mélange gazeux et pour une même vitesse d'arrivée de ce mélange dans le tube de quartz, les indi-

---

(1) Voir p. 326.

cations du galvanomètre tombent par exemple de  $865^{\circ}$  à  $850^{\circ}$ , de  $710^{\circ}$  à  $665^{\circ}$ , de  $550^{\circ}$  à  $420^{\circ}$ .

Il en résulte que, pour expérimenter à une température donnée, il suffit d'atteindre par le chauffage extérieur celle qu'on en déduit en retranchant cet écart approximativement connu, puis de faire fonctionner l'appareil et, au bout de quelques minutes, d'agir progressivement sur les flammes de la grille jusqu'à ce que l'indication pyrométrique voulue soit réalisée.

Si longtemps que soit maintenu le régime permanent, la température du catalyseur est évidemment un peu plus basse au contact du tube de quartz que dans le reste de sa masse ; toutefois, cette irrégularité est fortement atténuée, — et le réglage final est rendu plus rapide, — par ce fait que le tube, dont la conductibilité est d'ailleurs très faible, ne repose pas sur la gouttière de la grille à combustion : il y est assujéti à son extrémité antérieure B par l'intermédiaire d'amiante qui l'en maintient écarté et passe, avant de s'engager dans la résistance chauffante, dans une sorte de moufle tubulaire en tôle fermé par deux plaques d'amiante, de sorte qu'il n'est en contact ni avec le métal ni avec les gaz des flammes.

J'ajouterai que la distribution des températures dans les fils du couple importe peu, leur résistance totale n'étant que de 0 ohm. 98, alors que la résistance intérieure du galvanomètre est de 415 ohms ; ce dernier, suffisamment éloigné de la grille, est d'ailleurs protégé contre son rayonnement thermique par un écran en bois et amiante ; réglé de façon à donner  $1.050^{\circ}$  pour le point de fusion du sulfate neutre de potassium <sup>(1)</sup>, il fournit  $418^{\circ}$  pour celui du zinc <sup>(2)</sup>, et ses indications sont vérifiées avant et après chaque série d'expériences.

---

<sup>(1)</sup> Détermination de Ruff et Plato, 1903.

<sup>(2)</sup>  $418.2^{\circ}$  d'après Day et Sosman, 1911.

## 5. PRÉPARATION DU TUBE POUR L'ÉTUDE D'UN CATALYSEUR

La gaine de quartz de la pince thermoélectrique est d'abord fixée en *i'* (fig. 2, p. 319) à l'aide d'un mince tube de verre *i' i''* ; ce dernier, qui porte une branche latérale *i* destinée à l'introduction du mélange gazeux, est à son tour assujéti de même dans un tube de quartz neuf, ou parfaitement propre, de 2 cm<sup>2</sup> 25 de section intérieure et de 60 cm. de long, où il ne pénètre pas au delà du bouchon BB'.

Pour que ce montage soit absolument rigide et pour que les bouchons de liège résistent à la chaleur, chacun de ceux-ci, après avoir reçu la forme voulue, est immergé pendant quelques minutes dans une solution bouillante de silicate de soude puis de suite muni du tube qu'il doit porter et enfoncé dans celui qui doit le recevoir ; pendant cette opération, l'ouverture à boucher est tenue en bas pour éviter toute souillure par la petite quantité de liquide exprimée ; finalement, l'extrémité intérieure *v* de la gaine de quartz est immobilisée à égale distance des parois à l'aide d'un tube de verre introduit par l'ouverture C et le tout est abandonné dans une position inclinée et à l'abri des poussières pendant une journée environ. Ce laps de temps suffit en général pour que les bouchons soient desséchés et aient acquis la dureté du bois ; il est alors procédé à la mise en place du catalyseur qui s'opère comme il est dit à propos de chaque cas particulier et toujours de façon, à ce que, sa face antérieure étant située un peu en avant de la soudure thermoélectrique, sa répartition soit aussi uniforme que possible et ne risque pas de se modifier au moindre choc.

Le tube de quartz est enfin glissé horizontalement dans le moufle en tôle et la résistance chauffante, l'extrémité C la première, et cette ouverture est fermée à l'aide d'un bouchon préparé comme les précédents et portant un robinet *j* à deux directions.

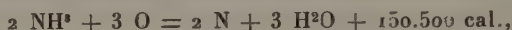


## 6. ABSORPTION ET DOSAGE DES PRODUITS FORMÉS

Il est aujourd'hui généralement admis que l'oxydation catalytique du gaz ammoniac donne surtout naissance à du bioxyde d'azote d'après la réaction



la formation d'azote d'après la suivante :

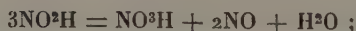


ne prenant d'importance réelle qu'au-dessus de  $750^\circ$  par suite de l'instabilité du bioxyde d'azote.

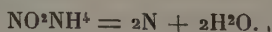
Dès que les gaz arrivent avec l'oxygène en excès dans les régions de l'appareil où ils sont refroidis au-dessous de  $150^\circ$ , l'oxyde azotique s'oxyde en donnant du peroxyde d'azote  $\text{NO}^2$  avec une vitesse d'autant plus élevée <sup>(1)</sup> que la température est plus basse.

Le mélange prend alors une teinte rouge qu'il possède, dans le présent dispositif, dès la sortie C du tube-laboratoire où il a séjourné en moyenne de 2 à 6 secondes suivant le cas.

Il traverse alors une série de flacons laveurs contenant de la lessive de soude à 200 g. d'alcali par litre ; de l'eau se condense dans le tube adducteur du premier, donnant avec des quantités équimoléculaires de bioxyde et de peroxyde d'azote une solution chaude d'acide azoteux qui s'y écoule en se décomposant avec formation de bioxyde d'azote et d'acide nitrique :



si de l'ammoniac a échappé à l'action du catalyseur, les bulles gazeuses qui se dégagent de ce liquide contiennent, en même temps que de l'oxyde azotique, un peu d'azote fourni par la destruction du nitrite d'ammonium en milieu acide <sup>(2)</sup> conformément à l'équation :



<sup>(1)</sup> Voir : *Synthèses et Catalyses industrielles*, par M. PASCAL, fasc. I, p. 114.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 125.



La neutralisation par la soude intervient cependant suffisamment vite pour que l'on retrouve de l'ammoniac dans la solution alcaline ; celle-ci s'enrichit en nitrate et surtout en nitrite de sodium, le barbotage fixant le peroxyde restant avec une quantité équimoléculaire du bioxyde en excès.

L'oxyde azotique non absorbé continue à s'oxyder dans l'atmosphère teintée en jaune pâle du premier flacon laveur et le même phénomène d'absorption avec formation de nitrite se reproduit dans le second où aucune coloration sensible ne se manifeste plus. Les quantités de produits fixés deviennent rapidement très faibles, l'oxydation du bioxyde d'azote très dilué se poursuivant de plus en plus lentement. Une faible partie de l'azote oxydé passe ainsi dans l'aspirateur et il est nécessaire, pour rendre cette « perte en queue » négligeable, de prolonger le séjour des gaz dans le dispositif d'absorption. Le volume total laissé libre dans les barboteurs doit donc être accru en même temps que le débit gazeux.

En pratique, en donnant à celui-ci les valeurs désignées plus loin par V, 2V et 3V qui correspondent à l'écoulement de 1 litre d'eau respectivement en 150, 75 et 50 secondes et en effectuant l'absorption à l'aide de 400 cm<sup>3</sup> de lessive alcaline, il suffit d'employer dans le premier cas huit flacons laveurs de 200 cm<sup>3</sup>, dans le second cinq de 400 cm<sup>3</sup> et quatre de 200 cm<sup>3</sup>, dans le troisième huit de 400 cm<sup>3</sup> et quatre de 200 cm<sup>3</sup> pour que la perte en queue oscille entre 0,25 et 0,45 pour 100. J'indiquerai ultérieurement comment elle a été évaluée et je montrerai alors qu'il est facile de s'arranger pour qu'elle n'influe pas sensiblement sur la valeur trouvée pour le rendement :

Je signalerai seulement pour l'instant que l'efficacité de l'absorption croît avec la concentration de la liqueur alcaline et qu'avec l'emploi de soude trop diluée le liquide des premiers flacons laveurs peut devenir acide, auquel cas l'acide nitreux mis en liberté se détruit progressivement en dégag-

geant du bioxyde d'azote qui doit être oxydé et absorbé de nouveau ; la perte en queue augmentè notablement : elle s'est élevée à 1,4 o/o dans un essai où, la solution indiquée ayant été remplacée par un égal volume de soude décinormale, le contenu des quatre premiers flacons avait ainsi changé de réaction. Cet inconvénient ne peut se produire avec la concentration adoptée ; si la quantité de lessive alcaline employée est également répartie entre les barboteurs, le premier, qui est de beaucoup le plus efficace, renferme, en effet, plus de cinq fois la quantité de soude nécessaire à la fixation de la quantité maximum d'azote oxydé pouvant se former au cours d'une expérience.

Quant au dosage, il s'effectue, après oxydation de l'acide nitreux absorbé, en réduisant l'acide nitrique en oxyde azotique à l'aide d'un sel ferreux en milieu chlorhydrique et mesurant le volume de gaz dégagé <sup>(1)</sup>.

## 7. DÉTERMINATION DU TITRE EN AMMONIAC

Le réajustage de ce titre au début d'une série d'essais exige qu'on le connaisse approximativement et il est indispensable d'avoir sa valeur exacte à la fin de chaque expérience pour faire le calcul du rendement.

En principe, on fait passer le mélange dans une quantité connue d'une solution sulfurique titrée jusqu'à ce que la neutralisation soit atteinte, on détermine le volume de l'air restant et l'on en déduit la teneur en ammoniac du mélange gazeux initial.

En pratique, on utilise dans ce but l'aspirateur  $F_1$ , une série de barboteurs auxiliaires disposée en parallèle avec la précédente entre les robinets à deux directions  $j$  et  $k$  et un flacon laveur de Durand, D, monté sur une bifurcation qui

---

(1) Pour l'exposition détaillée du mode opératoire adopté pour ce dosage, voir E. DECARRIÈRE, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Lille, juillet 1922.

précède l'entrée du tube de quartz ; ce flacon de Durand, que deux robinets à troies voies,  $g$ ,  $h$  permettent de substituer à un tronçon du circuit principal, a son tube à entonnoir fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous : l'un de ceux-ci livre passage au bec d'une burette graduée de  $25\text{ cm}^3$  destinée à l'introduction de la solution sulfurique ; l'autre, à un tube recourbé,  $y$ , qui sert à l'égouttage de la burette et au lavage du tube à entonnoir après chaque introduction d'acide titré.

Deux éprouvettes à pied  $G_1$ ,  $G_2$  sont disposées côte à côte de façon à ce que chacune d'elles puisse à tour de rôle recevoir l'eau provenant de l'aspirateur ; à cet effet, le tuyau de caoutchouc qui amène l'eau est prolongé à sa partie inférieure par un tube de verre,  $z$ , — étiré pour empêcher les rentrées d'air, — qui peut être engagé légèrement et de façon stable dans l'un quelconque de ces récipients. L'une des éprouvettes,  $G_2$ , est tubulée inférieurement et sert à l'évacuation de l'eau à l'extérieur ; l'autre,  $G_1$ , dont le diamètre intérieur est environ 7 cm. et la capacité un peu supérieure à deux litres, possède une graduation en centilitres soigneusement établie et permettant de lire les volumes à  $2\text{ cm}^3$  près.

Au moment d'effectuer une détermination, on remplit l'aspirateur, on introduit assez d'eau distillée dans le flacon de Durand pour y assurer le barbotage et l'on verse dans la burette de l'acide sulfurique 0,4-normal, — c'est-à-dire à 19 g. 62 d'acide sulfurique pur par litre de solution aqueuse — de façon à ce qu'elle en contienne 5 à  $10\text{ cm}^3$  au-dessus du trait 10 ; on met un peu d'eau distillée et quelques gouttes de méthylrouge dans un petit entonnoir  $w$  relié au tube recourbé  $y$  par un raccord en caoutchouc muni d'une pince.

Les robinets étant tournés convenablement et l'ajutage  $z$  étant disposé pour l'évacuation de l'eau au dehors, l'aspirateur est mis en fonctionnement ; on fait alors écouler la solution acide jusqu'à ce qu'elle affleure à la division 10 de

la burette, puis le liquide coloré que l'on remplace ensuite dans l'entonnoir  $w$  par 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

A l'instant précis où la solution contenue dans le flacon  $D$ , neutralisée par l'ammoniac absorbé, prend la teinte jaune du méthylrouge en solution légèrement alcaline, on place l'ajutage  $z$  dans l'éprouvette graduée  $G_1$ , puis l'on introduit en  $D$  15 cm<sup>3</sup> d'acide titré qu'on fait suivre des 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

Lorsque le changement de teinte se reproduit en  $D$ , on observe immédiatement la dénivellation au manomètre  $U$  en arrêtant l'écoulement de l'eau et l'on note les températures  $t$  et  $\theta$  indiquées par deux thermomètres  $T$ ,  $\Theta$ , situés dans l'aspirateur et ayant leur réservoir, l'un dans le liquide, l'autre dans l'air qui le surmonte.

Le poids d'ammoniac absorbé est le même dans toutes les déterminations : la masse moléculaire de l'ammoniac étant

$$14,01 + 1,008 \times 3 = 17,034$$

15 cm<sup>3</sup> de solution sulfurique 0,4-normale exigent pour leur neutralisation :

$$17 \text{ g. } 034 \times 0,015 \times 0,4 = 0 \text{ g. } 1022$$

d'ammoniac.

Quant au volume de l'air restant, considéré dans les conditions normales de température et de pression, il est fourni par une formule approchée très simple qu'on peut établir comme il suit, en supposant les volumes évalués en litres et les pressions en millimètres de mercure.

Soient  $V_1$ , le volume occupé par l'air dans l'aspirateur,  $\theta_1$  sa température,  $M_1$  la dénivellation au manomètre  $U$  à l'instant du premier changement de teinte en  $D$ , et soient à l'instant du second  $V_2$ ,  $\theta_2$ ,  $M_2$  les valeurs des mêmes grandeurs. La tension maxima  $F$  de la vapeur d'eau dans  $F_1$  n'a pas changé; en effet, l'expérience dure en général moins de 3 minutes et les différentes couches du liquide de l'aspirateur, sans cesse mélangées par le barbotage du gaz, gardent

la même température  $t$  (l'air arrive à la température ambiante un peu supérieure à  $t$ , mais sa capacité calorifique totale est négligeable à côté de celle de l'eau). Désignons par  $H$  la pression atmosphérique et par  $v$  le volume, égal à  $V_2 - V_1$ , de l'eau recueillie dans l'éprouvette graduée.

En écrivant que le volume de gaz aspiré, ramené aux conditions normales de température et de pression, a pour valeur  $v_0$ , différence des volumes  $V_2$  et  $V_1$  considérés dans les mêmes conditions, on a :

$$v_0 = \frac{V_2}{1 + \alpha\theta_2} \frac{H - M_2 - F}{760} - \frac{V_1}{1 + \alpha\theta_1} \frac{H - M_1 - F}{760}.$$

Si l'on pose :

$$(1 + \alpha\theta_2) \frac{760}{H - M_2 - F} = K_2, \quad (1 + \alpha\theta_1) \frac{760}{H - M_1 - F} = K_1,$$

et si l'on remplace  $V_2$  par  $V_1 + v$ , la relation précédente devient :

$$v_0 = \frac{v}{K_2} \left( 1 + \frac{V_1}{v} \frac{K_1 - K_2}{K_1} \right).$$

A cette formule rigoureuse on peut en substituer une autre d'un emploi plus rapide en tenant compte de l'égalité

$$\frac{V_1}{v} \frac{K_1 - K_2}{K_1} = \frac{V_1}{H - M_2 - F} \frac{M_1 - M_2}{V} \frac{1 + \alpha\theta_2}{1 + \alpha\theta_1} - V_1 \frac{\theta_2 - \theta_1}{v} \frac{\alpha}{1 + \alpha\theta_1}$$

et en faisant intervenir des données relatives à l'appareil et aux conditions d'expérience.

Au second membre, la présence du premier terme est due aux variations de la dénivellation manométrique  $M$ , celle du deuxième au changement qu'éprouve la température  $\theta$  entre les deux instants considérés. Occupons-nous d'abord du second terme.

Les premières bulles d'air qui se rassemblent à la partie supérieure de l'aspirateur ont la température de l'eau qu'elles ont traversée ; puis le gaz dégagé s'échauffe lentement au fur et à mesure que son volume augmente et  $\theta$  croît à peu près proportionnellement au temps ou au volume de l'eau

écoulée ; autrement dit,  $\frac{\theta_2 - \theta_1}{v}$  est sensiblement constant au cours d'une détermination. La valeur de ce rapport dépend de l'excès de la température de l'air ambiant sur celle de l'eau de la canalisation ; elle s'écarte cependant peu de  $\frac{51}{4}$  qu'elle ne dépasse généralement pas, l'aspirateur étant presque entièrement enfermé dans une sorte de cage d'amiante qui le protège de façon assez efficace contre les apports extérieurs de chaleur et le gaz aspiré barbotant dans l'eau dont la température reste invariable.

Les valeurs de  $\frac{\alpha}{1 + \alpha\theta_1}$  étant d'autre part

	0,00354	0,00348	0,00342	0,00336
à	10°	15°	20°	25°

on peut prendre pour valeur moyenne du terme considéré

$$V_1 \times \frac{1}{4} \times 0,00345$$

ou

$$0,00086 \cdot V_1.$$

L'importance relative du premier terme est plus grande. Son second facteur,  $\frac{M_1 - M_2}{v}$ , est constant du fait que,  $V_1$  n'étant pas inférieur à 0 l. 70, la surface libre de l'eau se déplace pendant la mesure dans la partie cylindrique de l'aspirateur ; cette surface libre s'abaisse de 6 cm. 30 lorsque deux litres d'eau s'écoulent, dégagant d'autant le tube adducteur ; il en résulte pour le gaz dégagé une augmentation de pression voisine de 63 mm. en colonne d'eau traduite par une égale diminution de la dénivellation manométrique  $M$ . La valeur numérique du rapport précédent est donc

$$\frac{63}{13,6 \times 2} = 2,31 ;$$

celle de  $H - M_2 - F$  s'éloignant peu en moyenne de 700 et



le quotient  $\frac{1 + \alpha\theta_2}{1 + \alpha\theta_1}$  pouvant être remplacé par 1, le premier terme est sensiblement égal à

$$V_1 \times \frac{2,31}{700}$$

ou à

$$0,00329 \times V_1.$$

On voit que la variation de la pression du gaz dans l'aspirateur a une importance presque quadruple de celle de la variation de sa température.

On pourrait négliger la seconde ; il est plus légitime de la retrancher de la première, conformément à la formule, ce qui ne change pas l'ordre de grandeur de la correction ; on a ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{v} \frac{K_1 - K_2}{K_1} &= 0,00329 V_1 - 0,00086 V_1 \\ &= 0,00243 V_1. \end{aligned}$$

Le volume  $v_0$  cherché est alors donné par la relation

$$v_0 = \frac{v(1 + 0,0024 V_1)}{K_2}.$$

Pour rendre la correction minime et le calcul plus rapide, de la connaissance approchée du volume d'eau  $v$  on déduit la quantité de solution sulfurique 0,4-normale à mettre au-dessus du trait 10 de la burette pour que  $V_1$  soit voisin de 0 l. 85 ; cette quantité d'acide titré est égale à  $\frac{15 \times 0,85}{v}$  cm<sup>3</sup> et est comprise entre 5,8 et 9,1 cm<sup>3</sup>,  $v$  variant de 2 l. 20 à 1 l. 40. On a ainsi finalement :

$$v_0 = \frac{1,002 v}{K_2}$$

où  $v$  doit être diminué de 0 l. 020, 20 cm<sup>3</sup> d'air ayant été chassés du flacon de Durand dans l'aspirateur, sans avoir par conséquent cédé d'ammoniac, lors de l'introduction de 15 cm<sup>3</sup> d'acide titré et de 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

Le poids  $p_1$  de l'ammoniac entraîné par 1 l. d'air mesuré



à 0° et sous la pression de 760 mm. de mercure est donc :

$$p_1 = \frac{0,1022}{v_0} g. \quad \text{ou} \quad p_1 = 0,1020 \frac{K_2}{v} g.$$

nombre à faire intervenir dans le calcul du rendement.

Pour exprimer, comme on a coutume de le faire, le titre en ammoniac par le pourcentage de ce gaz en volume dans le mélange gazeux, il suffit, en se plaçant encore dans les mêmes conditions de température et de pression, de faire intervenir le poids du litre d'ammoniac qui est alors 0 g. 771, et l'on obtient pour le pourcentage ou titre cherché

$$T = \frac{1,297 p_1}{1 + 1,297 p_1} \times 100.$$

#### 8. PRÉLÈVEMENT DES PRODUITS FORMÉS A PARTIR D'UNE QUANTITÉ CONNUE D'AMMONIAC

Le titre du mélange gazeux étant déterminé, il suffit en principe d'absorber les oxydes d'azote formés à partir de l'ammoniac entraîné par un volume d'air connu ; mais les phénomènes d'oxydation qui se produisent pendant et après la catalyse appauvrissent notablement l'air en oxygène et l'enrichissent plus ou moins en azote ; le volume du gaz dégagé dans l'aspirateur est moindre, dans les mêmes conditions, que celui de l'air initial et il serait difficile de calculer avec quelque précision le second à partir du premier.

Il est bien plus pratique d'opérer de la façon suivante : le régime permanent étant établi, on substitue la série principale de flacons laveurs à la série auxiliaire pendant un intervalle de temps où l'appareil puise l'air à la pression atmosphérique, non plus dans le milieu ambiant, mais dans un récipient A de capacité connue où on le remplace par de l'eau.

Toutes les expériences utilisent 6 l. d'air compris entre un trait  $x$  tracé sur le col du récipient un peu trop grand et le niveau où s'arrête l'eau lorsque, par la tubulure inférieure

munie d'un robinet, on en fait écouler 6 litres à partir du trait.

Le goulot du flacon A est fermé par un bouchon de caoutchouc que traversent trois tubes : l'un,  $b$ , sert à emmener l'air vers l'appareil ; un autre, en forme de T, possède une branche verticale que prolonge un tube de caoutchouc  $aa'$  débouchant dans l'atmosphère ; il est d'autre part en relation avec un manomètre très sensible constitué par un tube de verre horizontal faiblement incurvé où un index d'eau de quelques centimètres de longueur a ses extrémités en regard de repères  $\alpha$ ,  $\alpha'$  lorsque l'appareil ne fonctionne pas. Le troisième tube communique avec le robinet de vidange N d'un réservoir à eau, L, de 20 à 25 l. de capacité, par l'intermédiaire d'un raccord en caoutchouc  $qq'$  muni d'une pince à vis  $\pi$  ; cette pince permet de régler l'écoulement du liquide de façon à ce que l'index manométrique reste entre les repères  $\alpha$ ,  $\alpha'$  quand l'air est puisé dans le flacon A.

A l'instant où commence l'expérience proprement dite doivent avoir lieu simultanément la manipulation des robinets  $j$  et  $k$  qui substitue l'une des séries de barboteurs à l'autre, la fermeture du tube  $aa'$  amenant l'air extérieur et l'ouverture de la conduite d'eau  $qq'$ . L'opération inverse doit être effectuée au moment où la surface libre dans le récipient A arrive au trait  $x$ .

Le résultat peut être atteint en laissant à un aide le soin de manœuvrer en même temps le robinet N et un second robinet alors disposé sur le tube  $aa'$ , ou, le premier restant ouvert et le second étant supprimé, deux pinces ordinaires placées sur les caoutchoucs  $qq'$  et  $aa'$ . En réalité, un dispositif électrique fort simple, P, permet à un seul opérateur d'y parvenir (fig. 3, p. 336) : les deux tubes de caoutchouc  $aa'$  et  $qq'$ , parallèles et rapprochés, passent entre deux prolongements  $b$  et  $b'$  d'une planchette B ; une lame métallique  $l$ , mobile autour d'un axe  $o$  et prolongée par un ressort plat R, les sépare et peut écraser l'un ou l'autre à volonté contre le

prolongement correspondant : il suffit pour cela de tendre le ressort  $R$  dans l'une des positions 1 ou 2 en l'y maintenant à l'aide d'une cheville  $c$ . Une butée  $d$  faisant partie de l'armature d'un électroaimant permet alors de tendre le ressort en sens inverse sans déplacer la pièce métallique  $l$  ; en appuyant avec le pied sur un contact  $K$  situé au-dessous des flacons

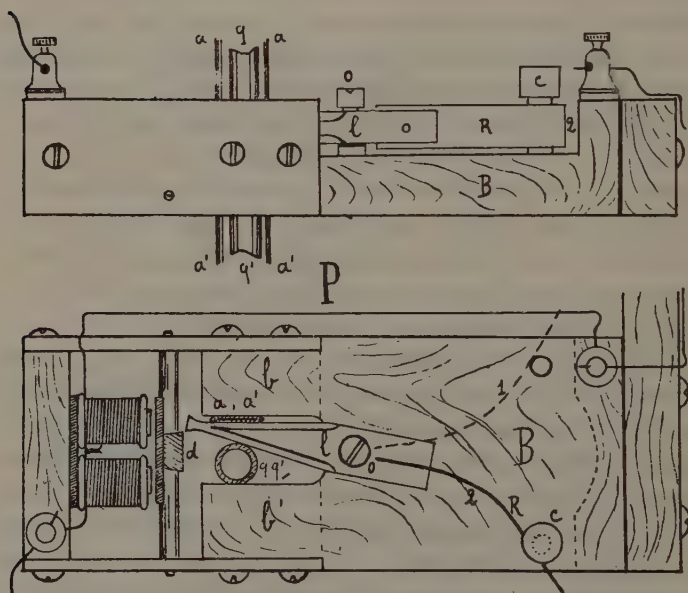


Fig. 3.

laveurs, au moment où l'on manœuvre les robinets  $j$  et  $k$ , on actionne l'électroaimant, et la lame  $l$  cesse d'aplatir l'un des tubes pour écraser l'autre.

Soient, au début de l'expérience,  $\theta'$  et  $t'$  les températures indiquées respectivement pour l'air et pour l'eau par deux thermomètres disposés à l'intérieur du récipient  $A$  ;  $F'$  étant la valeur de la tension maxima de la vapeur d'eau correspondant à  $t'$  et  $H$  désignant la pression barométrique, le

volume d'air employé, ramené aux conditions normales de température et de pression, est donné par la formule

$$U = \frac{6}{(1 + \alpha\theta') \frac{760}{H - F'}} \text{ litres,}$$

$F'$  et  $H$  étant exprimés en millimètres de mercure.

### 9. MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE

L'appareil fonctionnant en régime permanent à l'aide de l'aspirateur et des barboteurs auxiliaires, le titre en ammoniac et la température du catalyseur étant convenablement réglés, on fait écouler 6 litres d'eau du flacon A à partir du trait  $x$  (que le liquide a atteint pendant l'essai précédent) ; en même temps on remplit complètement l'aspirateur principal et presque entièrement le réservoir L. On prépare le dispositif électrique P de manière à écraser la conduite  $qq'$  et l'on ouvre le robinet N. La série principale de flacons laveurs étant prête à entrer en service, on tourne un instant le robinet  $k$  de façon à y établir une dépression telle que la dénivellation accusée par le manomètre du flacon  $F_2$  soit précisément celle indiquée par le manomètre du flacon  $F_1$ , quand 2 litres d'eau s'en sont écoulés ; puis on rétablit le régime permanent, on substitue l'aspirateur  $F_1$  à l'aspirateur  $F_2$  en faisant arriver l'eau dans l'éprouvette graduée  $G_1$ , et on lit les températures  $t'$  et  $\theta'$  de l'eau et de l'air dans le récipient A.

Lorsque l'éprouvette  $G_1$  contient deux litres d'eau, on appuie avec le pied sur le contact K en tournant les robinets  $j$  et  $k$  de façon à commencer le prélèvement des produits fournis par la réaction. Pendant toute la durée de l'essai, on maintient l'index liquide entre ses repères  $\alpha$ ,  $\alpha'$  en agissant sur la pince à vis  $\pi$  et l'on s'assure de la constance de l'indication pyrométrique ; dès le début, on dispose l'aju-

tage  $z$  pour l'évacuation de l'eau au dehors et on arme le ressort R en sens inverse.

A l'instant où, dans le récipient A, le niveau du liquide atteint le trait  $x$ , on appuie de nouveau sur le contact en ramenant les robinets  $j$  et  $k$  à leur position primitive, on ferme inférieurement le flacon  $F_1$  qu'on remplit de suite et l'on procède immédiatement à la détermination exacte du titre en ammoniac.

#### 10. CALCUL DU RENDEMENT

Considérons les volumes dans les conditions normales de température et de pression. La transformation intégrale d'une molécule-gramme d'ammoniac, soit 17 g. 034, en oxydes d'azote absorbables donnerait lieu, lors du dosage, au dégagement de 22 lit. 40 d'oxyde azotique. Soit  $u$  litres le volume de ce dernier gaz fourni par la totalité des produits absorbés au cours d'une expérience où  $U$  litres d'air ont été puisés dans le flacon A ; le volume de bioxyde d'azote est par litre d'air  $\frac{u}{U}$  litres et le poids d'ammoniac correspondant,  $p_2$ , est

$$p_2 = \frac{17,034 \times u}{22,40 \times U} \text{ g.},$$

ou

$$p_2 = 0,7604 \frac{u}{U} \text{ g.}$$

La détermination du titre ayant donné  $p_1$  grammes pour le poids d'ammoniac entraîné par 1 litre d'air, le rendement pour 100 a pour valeur

$$R = \frac{p_2}{p_1} \times 100.$$

#### 11. CRITIQUE DU PROCÉDÉ

Plusieurs questions se posent touchant l'exactitude du résultat ainsi déterminé ; les voici dans l'ordre où il y sera répondu ;

1° Lors de la mesure du titre, le flacon laveur de Durand ne laisse-t-il pas passer une quantité appréciable d'ammoniac, en particulier pendant le court espace de temps où le liquide est momentanément alcalin, immédiatement après le premier virage ?

2° Une proportion notable d'ammoniac n'est-elle pas décomposée avant la catalyse par le tube de quartz porté au rouge ?

3° Le poids d'ammoniac entraîné par litre d'air ne va-t-il pas en diminuant du fait de l'appauvrissement progressif de la solution ammoniacale et du fait de l'abaissement de température causé par le départ du gaz dissous ? La détermination exacte du titre a lieu, en effet, après l'expérience proprement dite.

4° N'y a-t-il pas lieu de tenir compte des « pertes en queue » dues à l'insuffisance du mode d'absorption ?

5° Le poids d'ammoniac entraîné par litre d'air est-il bien le même pendant l'expérience proprement dite et lors de la détermination du titre ? La vitesse de passage de l'air dans le flacon de Woulf est en réalité un peu plus grande dans le premier cas où, par suite de l'oxydation de l'ammoniac, une même quantité d'eau écoulée de l'aspirateur  $F_1$  correspond à un volume d'air plus grand pris en tête de l'appareil.

6° Enfin, est-il absolument légitime de rapprocher, pour en déduire le rendement, deux nombres  $p_1$  et  $p_2$  qui résultent de la mesure de deux volumes d'air, l'un aspiré en  $F_1$  et l'autre pris en A à l'autre extrémité de l'appareil ?

Ces diverses questions ont été successivement examinées aux cours d'essais préliminaires.

1° L'intervalle annulaire compris entre le tube adducteur et le tube à entonnoir du flacon de Durand étant occupé par une rondelle en pierre ponce sillonnée de rainures, le gaz est suffisamment divisé à son arrivée dans le liquide pour que l'absorption de l'ammoniac soit complète : si l'on intercale à la suite du précédent un second flacon contenant de l'eau



distillée, quelques gouttes de méthylrouge et une trace de solution sulfurique juste suffisante pour colorer le liquide en rouge, cette teinte n'est pas modifiée de façon appréciable après plusieurs déterminations de titre portant sur des mélanges à 11 o/o d'ammoniac environ, la vitesse d'écoulement de l'eau étant 3V.

2° En titrant le mélange d'air et d'ammoniac alternativement à l'entrée et à la sortie du tube-laboratoire non muni de platine et porté au rouge comme pour une expérience de catalyse, on constate que, si le quartz a une action décomposante sur l'ammoniac, celle-ci n'atteint certainement pas une proportion de ce gaz supérieure à 0,2 o/o quand la température ne dépasse pas 850°. L'influence du tube dans le cas d'une expérience serait d'ailleurs encore moindre, l'ammoniac rencontrant le platine au début de la région la plus chauffée ; il n'y a par conséquent pas lieu de s'en préoccuper.

3° Les essais relatifs à l'action du quartz porté au rouge ont révélé d'autre part une baisse progressive du titre du mélange gazeux ; mais celle-ci est surtout due à la diminution de la concentration de la solution ammoniacale.

En effet, pour des titres voisins de 11,5 o/o en volume, c'est-à-dire supérieurs à tous ceux qui seront utilisés, le thermomètre fixé dans l'une des tubulures du flacon de Woulf indique que, lorsqu'on établit le régime permanent, la température du liquide décroît d'abord pendant quelques minutes, puis reste constante à moins de un vingtième de degré près pendant une durée égale à celle d'une expérience ; il y a d'autre part concordance entre les résultats obtenus par détermination directe de la baisse du titre en ammoniac et ceux que fournit un calcul approché basé sur la variation du titre en fonction de la concentration de la solution.

Les aspirateurs  $F_1$  et  $F_2$  étant utilisés alternativement de façon à entretenir un long passage d'air au débit 2V dans 1.125 g. de solution ammoniacale à la concentration initiale



12,05 o/o, des mesures de  $p_1$  effectuées de temps en temps ont conduit aux résultats consignés dans le tableau ci-après; le volume d'air aspiré n'a été compté qu'à partir de la première mesure; celle-ci n'a été faite qu'après écoulement de 10 litres d'eau et la température qui était alors 13° dans le flacon de Woulf a été maintenue aussi invariable que possible à l'aide du bain d'eau extérieur.

Volume d'air aspiré (litres à 0°,760 <sup>m</sup> /m)	$p_1$	Valeur moyenne de $p_1$ entre deux déterminations consécutives	Diminution de $p_1$		
			par le passage de 1 litre d'air		par le passage de 4 lit. 3 d'air
			en valeur absolue	en valeur relative et o/o	en valeur relative et o/o
litres	10 <sup>-4</sup> g.	10 <sup>-4</sup> g.	10 <sup>-6</sup> g.		
0	809				
		790	82	0,104	0,45
45,2	772	755	72	0,095	0,41
91,0	739	723	66	0,091	0,39
139,5	707	689	62	0,090	0,39
196	672	657	55	0,084	0,36
251	642	628	50	0,080	0,34
305	615				

Or on fait intervenir dans le calcul du rendement la valeur moyenne que possède le titre pendant sa propre détermination et non pendant l'expérience proprement dite. Entre les milieux de ces deux opérations, le flacon de Woulf est traversé par un volume d'air qui, ramené aux conditions normales de température et de pression, comprend à peu près 2 lit. 75 pour le prélèvement des produits de la réaction, 0 lit. 75 avant la mesure de  $p_1$  et 0 lit. 60 à 1 litre ou en

moyenne 0 lit. 80 pour celle-ci, soit au total approximativement 4 lit. 30. Les diminutions relatives de  $p_1$  à faire entrer en ligne de compte sont donc celles qui sont inscrites à droite dans le tableau précédent.

D'autre part, les nombres suivants ont été obtenus en cherchant à relier le titre à la concentration  $c$  de la solution ammoniacale (à l'aide de l'appareil lui-même) :

	$t$ (température de la solution)	$p_1$	$T$
$c_1 = 8,93$ o/o	14°8	0 g. 0589	7,10
	19°3	0 g. 0772	9,11
$c_2 = 11,26$ o/o	14°1	0 g. 0791	9,31
	18°5	0 g. 1008	11,56

On peut avec une approximation suffisante considérer  $p_1$  comme étant fonction linéaire de la température pour une concentration donnée ; on a alors en interpolant :

	$t$ (température de la solution)	
$c_1 = 8,93$	14°8	$p_1 = 0$ g. 0589
	18°5	$p_1 = 0$ g. 0740
$c_2 = 11,26$	14°8	$p_1 = 0$ g. 0826
	18°5	$p_1 = 0$ g. 1008

La quantité  $p_1$  subit donc, quand la concentration s'abaisse de 11,26 à 8,93 o/o, c'est-à-dire de 2,33, une diminution égale à :

$$\begin{aligned} 0 \text{ g. } 0826 - 0 \text{ g. } 0589 &= 0 \text{ g. } 0237 \text{ à } 14^{\circ}8 \\ 0 \text{ g. } 1008 - 0 \text{ g. } 0740 &= 0 \text{ g. } 0268 \text{ à } 18^{\circ}5 \end{aligned}$$

et l'on a pour sa diminution moyenne par le passage de 4 lit. 30 d'air qui, entraînant  $p_1 \times 4,30$  g. d'ammoniac, abaissent la concentration de :

$$\begin{aligned} &\frac{p_1 \times 4,30}{1125} \times 100 : \\ &\frac{0 \text{ g. } 0237}{2,33} \times \frac{p_1 \times 4,30}{1125} \times 100 = 0 \text{ g. } 0039 \times p_1 \text{ à } 14^{\circ}8, \\ &\frac{0 \text{ g. } 0268}{2,33} \times \frac{p_1 \times 4,30}{1125} \times 100 = 0 \text{ g. } 00'4 \times p_1 \text{ à } 18^{\circ}5, \end{aligned}$$

ou, en valeur relative et pour 100 :

$$\begin{array}{l} 0,39 \text{ o/o à } 14^{\circ}8, \\ 0,44 \text{ o/o à } 18^{\circ}5. \end{array}$$

L'accord entre ces résultats et ceux fournis par la détermination directe de la baisse du titre est très satisfaisant et permet de considérer comme allant à peu près de 0.35 à 0.45 o/o la majoration à faire subir, avant le calcul du rendement, à la valeur trouvée pour  $p_1$ .

4° Nous avons vu (p. 327) que la perte en azote oxydé peut être ramenée entre les limites 0,25 et 0,45 o/o par l'emploi d'un dispositif d'absorption approprié ; ceci permet de supprimer à la fois deux corrections, variables sans doute, mais toujours de même sens : elles affectent presque de la même façon le numérateur et le dénominateur de l'expression du rendement et n'influent guère sur la valeur de celui-ci, leur différence qui intervient seule étant négligeable.

Pour déterminer par tâtonnement la concentration à donner à la solution alcaline absorbante ainsi que le nombre et le volume des barboteurs à employer, diverses expériences ont été faites en variant la température et le titre et recueillant les gaz aspirés dans un flacon où un vide partiel était réalisé au préalable.

Le flacon  $F_3$  (fig. 4, p. 344), substitué à l'aspirateur  $F_1$ , avait un volume de 16 lit. 570 et était muni d'un bouchon de liège traversé de deux tubes : un tube  $h$  portant un robinet  $r$  et mettant  $F_3$  en communication soit avec une trompe à eau soit avec la série principale de flacons laveurs, et un tube  $m$  deux fois recourbé à angle droit, servant à constituer manomètre à mercure.

La dépression diminuait au cours de chaque expérience de 35 à 5 cm. de mercure, de sorte que le volume de gaz aspiré, la température étant voisine de  $21^{\circ}$ , était approximativement dans les conditions normales de température et de pression

$$\frac{16 \text{ lit. } 570 \times 30}{1,077 \times 76} = 6 \text{ lit. } 07.$$

Le robinet  $r$  était ouvert progressivement de façon à faire baisser le niveau du mercure dans le manomètre  $m$  de 5 cm. en 150, 75 ou 50 secondes, c'est-à-dire de façon à réaliser un débit gazeux s'écartant peu de  $V$ ,  $2V$  ou  $3V$ . La dépression restante était utilisée pour introduire dans le flacon  $F_3$  un peu d'eau oxygénée diluée et préalablement neutralisée, et l'on déterminait l'acidité de ce liquide après absorption complète des oxydes d'azote recueillis; les produits prélevés dans les barboteurs étaient dosés d'autre part. Les deux nombres

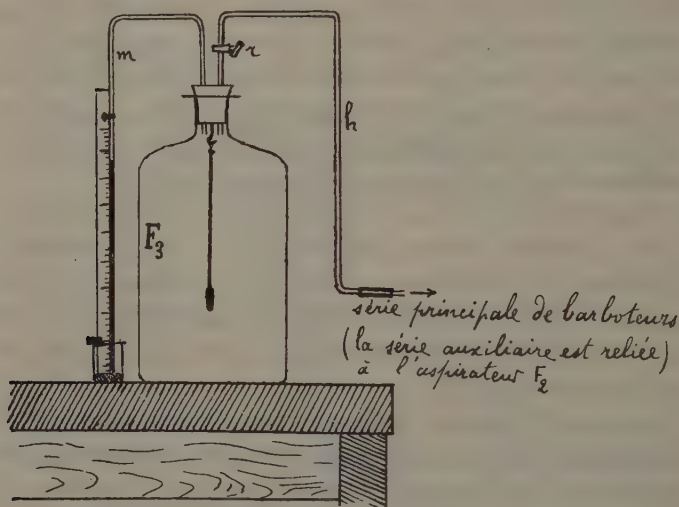


Fig. 4.

obtenus étaient transformés en « ammoniac équivalent » et le produit par 100 du quotient du premier résultat par la somme des deux donnait la « perte en queue » en valeur relative et pour 100.

5° Les faibles variations de la vitesse de passage de l'air dans le flacon de Woulf ne modifient pas le poids  $p_1$  d'ammoniac entraîné par litre d'air, car les titres des mélanges gazeux fournis successivement par une même solution ammo-

niacale pour les débits très différents V, 3V, 2V, 3V et V sont sensiblement égaux si l'on tient compte de l'appauvrissement progressif de cette solution.

6° Pour répondre à la dernière question, il suffit d'opérer comme pour une expérience de catalyse en faisant passer le mélange gazeux dans la bifurcation où se trouve le flacon laveur de Durand et de comparer le volume de l'air recueilli dans l'aspirateur au volume de l'air pris dans le récipient. Cette opération, qui constitue pour l'appareil une véritable manipulation de contrôle, a été en réalité effectuée chaque fois que celui-ci a subi une modification importante. Les résultats obtenus ont rarement différé de plus de  $\frac{1}{400}$ .

Exemples	Volume d'air aspiré en F <sub>1</sub> (0°, 760 mm.)	Volume d'air pris en A (0°, 760 mm.)
1°	5 lit. 514	5 lit. 501
2°	5 lit. 395	5 lit. 401

L'expérience doit évidemment être précédée de la vérification des nombreux joints que comporte le dispositif; les caoutchoucs *aa'* et *a''* étant pincés de façon à empêcher l'accès de l'air en tête de l'appareil, on ouvre le robinet de l'aspirateur F<sub>1</sub>: l'eau doit cesser complètement de s'écouler quand la dénivellation manométrique M a atteint une certaine valeur et aucune bulle d'air ne doit plus se dégager par l'orifice *n*.

En l'absence de fuites, on parvient avec un peu d'habitude à ne pas dépasser 0,3 o/o comme écart entre deux rendements déterminés consécutivement à la même température et pour un même titre, si le platine et le gaz ammoniac employés sont purs.

## DEUXIÈME PARTIE

*Etude de l'oxydation catalytique  
du gaz ammoniac pur.*

Cette étude a été faite en donnant au platine différentes formes (lames froissées ou ondulées, toiles, mousse) et exposée en majeure partie dans le *Bulletin de la Société chimique de France*, 4<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 489 (1919). Nous ne considérerons ici que deux séries d'essais effectués avec des feuilles de platine de 0 mm. 01 d'épaisseur découpées en bandelettes de 0 cm. 33 sur 12 cm., puis froissées en petites boulettes de 7 mm. de diamètre moyen. Dans la première, la température du catalyseur et le titre en ammoniac varient entre d'assez larges limites ; la seconde, entreprise en vue de recherches sur le rôle des impuretés gazeuses (3<sup>e</sup> partie), ne se rapporte qu'aux valeurs les plus élevées du rendement fournies par un poids de platine moitié moindre que dans la précédente.

Les résultats sont consignés dans les tableaux 1a et 1e où *t*, *T*, *R* désignent respectivement la température du catalyseur, le titre en ammoniac (pourcentage en volume dans le mélange gazeux) et le rendement en azote oxydé ; les graphiques correspondants 1a(*bcd*) et 1e, ont été obtenus en portant en ordonnées les valeurs de *t*, en abscisses celles de *T* et en donnant aux courbes d'égal rendement leur allure la plus probable (<sup>1</sup>).

Les nombres utilisés pour *T*, calculés pour la température 0°, sont trop petits de  $\frac{1}{250}$  en valeur relative d'après ce qui a été dit page 343 ; ceci ne présente pas le moindre incon-

---

(<sup>1</sup>) Les lettres *b*, *c*, *d* et les points en surnombre du premier graphique se rapportent à trois séries d'expériences où l'air était enrichi soit en azote soit en oxygène.

vénient puisqu'il s'agit de proportions en volume d'un gaz dont la densité relative par rapport à l'air varie de 1,4 0/0 environ entre 0° et 20°. L'écart en question n'a d'ailleurs pas à être considéré pour le calcul du rendement.

Après avoir été mis sous forme de boulettes, le platine a été longuement traité par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide nitrique bouillant afin d'éliminer toute souillure due au travail ou à la manipulation de ce métal.

Pour empêcher leur écroulement au cours des essais les boulettes sont légèrement serrées entre deux disques découpés dans la même feuille de platine de 0 mm. 01 d'épaisseur.

Chaque disque a un diamètre un peu trop grand et est percé de nombreux trous ; pour l'amener dans la position voulue, on lui fait coiffer un bouchon cylindrique, propre et parfaitement lisse, fixé à l'extrémité d'une tige de verre et entrant à frottement doux dans le tube-laboratoire.

Pour la mise en place du disque avant dont le centre est entaillé en forme de croix, la partie antérieure du bouchon qui le porte est creusée suivant son axe d'un trou de 0 cm. 5 de profondeur où vient s'enfoncer l'extrémité fermée et conique de la gaine extérieure du couple thermoélectrique ; la lame métallique se trouve ainsi solidement fixée dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes de quartz et cette disposition permet de prendre la température dans la région la plus utile du catalyseur (fig. 2, p. 319).

Pendant l'introduction des boulettes, le tube-laboratoire est tenu verticalement pour que leur répartition se fasse régulièrement ; après les avoir immobilisées à l'aide du second disque, on s'assure, en profitant de la translucidité du tube, que le serrage n'a pas modifié la position du premier.

#### *1<sup>re</sup> série d'expériences.*

Poids du métal : 3 g. 9 ; surface : 370 cm<sup>2</sup>.

Section du tube : 2 cm<sup>2</sup> 25.

Longueur du tampon de platine : 2 cm. 4.

Débit gazeux : 2V = 10 litres en 12 min. 30 sec.



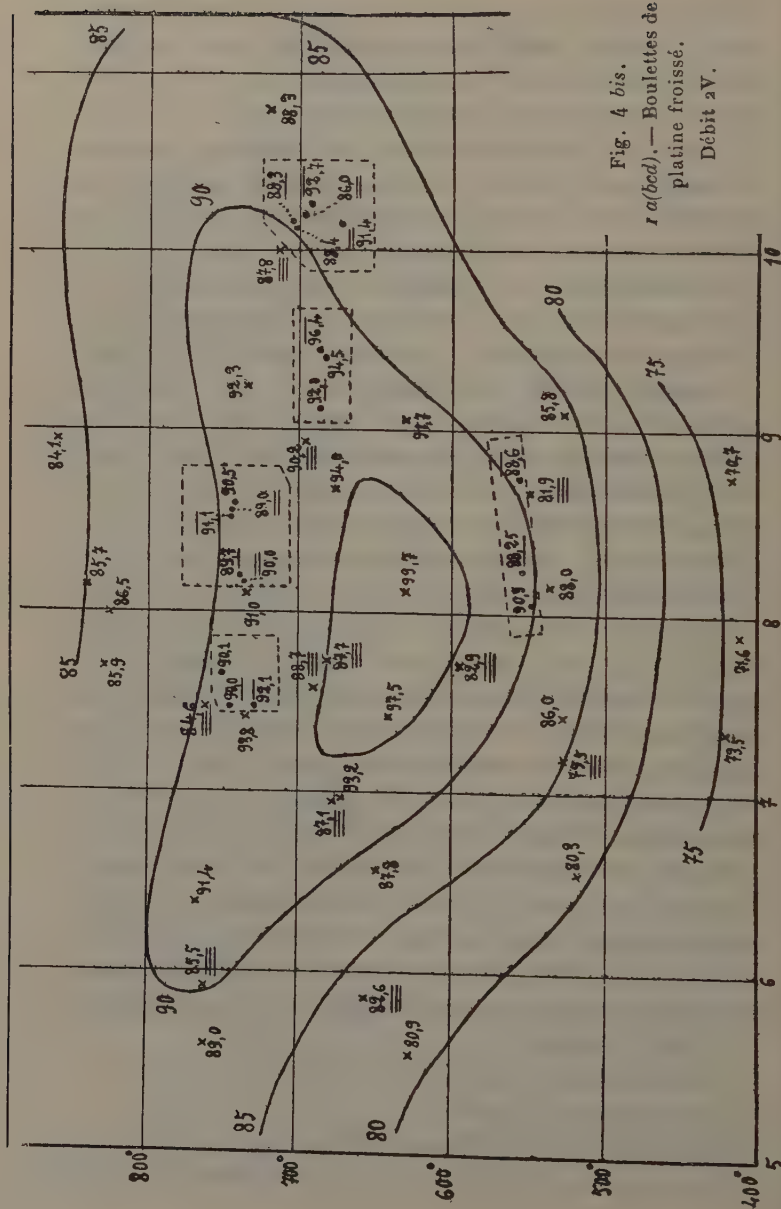


Fig. 4 bis.  
*ra(bcd)*. — Boulettes de  
 platine froissée.  
 Débit 2V.

TABLEAU 1a

<i>t</i>	T	R o/o	<i>t</i>	T	R o/o
418 <sup>o</sup>	8,76	70,7	535 <sup>o</sup>	8,18	88,0
413	7,88	71,6	720	10,85	88,3
420	7,35	73,5	761	5,62	89,0
515	6,57	80,3	735	8,10	91,0
625	5,55	80,9	767	6,38	91,4
861	8,94	84,1	630	9,06	91,7
840	8,14	85,7	735	9,24	92,3
525	9,10	85,8	672	6,97	93,2
830	7,70	85,9	735	7,43	93,8
525	7,43	86,0	677	8,68	94,0
825	7,99	86,5	640	7,43	97,5
648	6,57	87,8	630	8,12	99,7

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

L'amorçage de la réaction se fait à 170<sup>o</sup>. Cette température est déterminée en chauffant très lentement le tube-laboratoire pendant le passage du mélange gazeux et notant l'indication pyrométrique pour laquelle se produit tout à coup un rapide déplacement de l'aiguille.

2<sup>e</sup> série d'expériences.

Poids de métal : 1 g. 95.

Section du tube de quartz : 2 cm<sup>2</sup> 50.

Longueur du tampon de platine : 1 cm. 5.

Débit gazeux : 2 V.

TABLEAU 1e

<i>t</i>	T	R o/o	<i>t</i>	T	R o/o
764 <sup>o</sup>	9,23	91,7	709 <sup>o</sup>	8,59	95,3
755	8,44	91,8	701	8,93	95,4
638	9,10	91,8	660	7,91	95,5
741	9,62	92,0	668	8,78	96,4
719	8,01	93,6	696	8,63	96,8
703	7,46	94,9	655	8,26	97,0
710	8,75	95,1	692	8,32	97,1

En comparant les résultats précédents à ceux des autres séries d'expériences, on est amené aux conclusions suivantes :

1° Le mélange gazeux ne réagit qu'au-dessus d'une certaine température qui croît en même temps que la courbure de la surface du catalyseur (l'action d'une spirale rigide de fil de platine sur le mélange d'air et d'ammoniac commen-

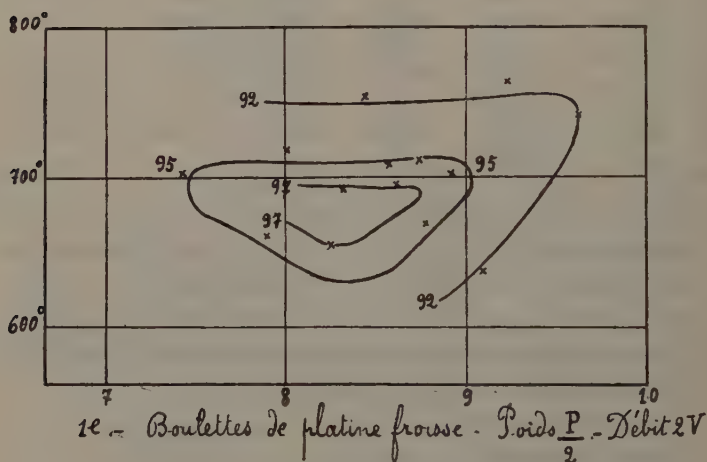


Fig. 4 ter.

cerait au-dessous de 240° et non vers 350°, comme cela résulte <sup>(1)</sup> des travaux de D. Meneghini).

2° Aux vitesses de passage expérimentées, il existe pour la température, — et aussi pour le titre en ammoniac si la courbure du catalyseur n'est pas trop grande, — un intervalle dans lequel le rendement d'oxydation atteint des valeurs maxima ; ce rendement baisse régulièrement lorsqu'on s'en écarte ; au-dessus de 900° il est insignifiant.

3° Dans le cas où la courbure du catalyseur n'est pas trop

(<sup>1</sup>) Voir p. 314.

forte, l'augmentation de son épaisseur permet d'abaisser la température optima ; mais en même temps l'influence défavorable d'une surchauffe s'accroît notablement.

4° Au moins dans le cas du catalyseur constitué par des boulettes de feuilles de platine froissées, l'enrichissement de l'air en oxygène améliore légèrement le rendement.

5° L'ammoniac non transformé en oxydes de l'azote est, dans presque tous les cas, intégralement perdu sous forme d'azote.

### TROISIÈME PARTIE

#### *Oxydation catalytique du gaz ammoniac en présence d'impuretés gazeuses.*

##### I. CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

Les résultats précédents sont relatifs à l'action de catalyseurs considérés au début de leur fonctionnement : chaque série d'essais a pu être faite en moins de cent heures avec un débit relativement faible du mélange d'air et d'ammoniac ; aucune poussière, aucune impureté gazeuse n'est intervenue pour modifier progressivement l'activité du métal ; feuilles et fils de platine sont retrouvés avec leur éclat initial lors de l'ouverture du tube de quartz.

Dans la pratique, même avec l'emploi d'ammoniac pur, il semble que la durée d'utilisation du catalyseur ne puisse guère excéder six mois. Elle est réduite de moitié environ si l'on se sert du gaz dégagé par l'action de l'eau sur la cyanamide calcique, l'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré y figurant toujours par suite de la présence de carbure, sulfure et phosphure de calcium dans la matière première. Les proportions de ces impuretés sont d'ailleurs variables.

Le métal prend une structure cristalline et se recouvre peu

à peu d'un mince voile grisâtre formé d'une poudre fine où l'on trouve des constituants apportés à l'état solide par le mélange d'air et d'ammoniac : l'analyse de la matière pulvérulente détachée d'un catalyseur ayant trois mois de service a fourni comme composition :

	o/o
Platine . . . . .	79,13
Silice . . . . .	9,44
Alumine et oxyde de fer . . . .	7,62
Chaux . . . . .	0,90
Phosphore . . . . .	0,42
Insoluble dans l'eau régale . . .	2,32

Quelle que puisse être l'influence nuisible des poussières, les impuretés gazeuses semblent jouer un rôle important dans la perte d'activité du platine ; on ne les fait pas complètement disparaître par le mouillage préalable de la cyanamide calcique : il s'est présenté des cas défavorables où leurs proportions en volumes, dans le mélange envoyé aux convertisseurs, ont dépassé 0,02 o/o pour l'acétylène, 0,002 o/o pour l'hydrogène sulfuré ainsi que pour l'hydrogène phosphoré, et il en est résulté des extinctions de séries de catalyseurs du type Ostwald.

Ces extinctions, avec possibilité de rallumage, ont pu être reproduites en ajoutant au gaz ammoniac des doses croissantes soit d'hydrogène sulfuré, soit d'hydrogène phosphoré, et des baisses de rendement ont été constatées dans le cas de l'addition d'acétylène (1).

Remarquons toutefois qu'il est bien difficile d'acquiescer une idée absolument nette de la façon dont agit une impureté donnée si on l'introduit précisément dans le mélange gazeux obtenu en partant de la cyanamide calcique et si le catalyseur n'est chauffé que par les réactions dont il est le siège.

---

(1) Pour ces expériences faites à l'usine, voir *Synthèses et Catalyses industrielles*, par M. P. PASCAL, I, p. 84.

En premier lieu, la préexistence de l'impureté dans les gaz empêche d'en connaître le pourcentage réel, et la coexistence des deux autres ne permet d'observer qu'un effet global peu susceptible de conduire à une interprétation valable.

En second lieu, le rendement fourni par un catalyseur du

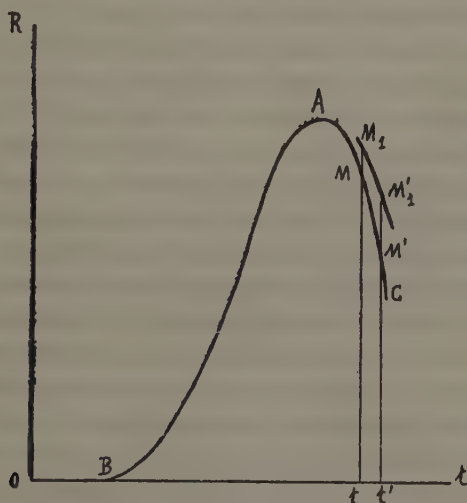


Fig. 5.

type considéré ne dépend que de sa température <sup>(1)</sup>, en fonction de laquelle il peut être représenté, pour un âge et un débit gazeux donnés, par une courbe avec maximum telle que celle de la figure 5 ; et le point figuratif  $M$  de la marche de l'appareil, en régime stable, pour un titre en ammoniac déterminé, se trouve sur l'arc descendant  $AC$ . Si la diminution de rendement provoquée par l'introduction d'un gaz étranger est accompagnée d'un abaissement notable de la température, il est évident que la courbe précédente ne con-

(<sup>1</sup>) *Ibid.*, p. 88.

vient plus et que la présence de l'impureté en question altère profondément et de façon désavantageuse le mode d'action du métal. Ceci semble être le cas de l'hydrogène sulfuré ou de l'hydrogène phosphoré surajouté dans le mélange gazeux.

Mais si la dépréciation du rendement se produit en même temps qu'une élévation de température, comme cela a été constaté pour l'acétylène, on sera tenté de se borner à l'explication que fournit la figure : on attribuera alors à l'impureté un rôle gênant sans doute, mais simplement thermique et n'affectant en rien les propriétés catalytiques du platine ; or il se peut que celui-ci subisse une modification qui rende illégitime la considération de la courbe BAC, que la baisse du rendement ne soit pas en rapport avec la surchauffe  $t' - t$  représentée fig. 5 ; il se peut en particulier que l'altération du catalyseur, équivalant à une certaine diminution de la courbure de sa surface, entraîne un relèvement de l'arc AC et que par suite le point figuratif  $M'_1$  à considérer pour l'abscisse  $t'$  ait une ordonnée supérieure à celle du point  $M'$  de la courbe ; à la température  $t$ , on aurait de même le point  $M_1$  situé au-dessus du point  $M$ , et c'est une augmentation de rendement que l'on constaterait alors si l'on pouvait provoquer une déperdition de chaleur suffisante pour maintenir la température constante.

Ces dernières considérations s'appliqueraient précisément à l'action initiale de l'acétylène d'après des essais préliminaires effectués exactement comme dans la seconde partie du Mémoire ; la catalyse était réalisée à l'aide de cinq toiles de platine accolées tendues transversalement dans le tube-laboratoire (fig. 2 bis, p. 319).

Dans le tableau suivant,  $t$  désigne la température du catalyseur, T le pourcentage en volume de l'ammoniac et D celui de l'acétylène dans le mélange gazeux, R le rendement trouvé expérimentalement, R' le rendement déterminé par interpolation à l'aide des résultats fournis par le même dispositif avant l'introduction d'impuretés.



<i>t</i>	T	D o/o	R o/o	R' o/o
697°	8,17	0,21	88,9	86,7
701	8,35	0	84,9	85,1
699	8,24	0,56	92,3	86,3

L'augmentation du rendement atteint à peu près 2 o/o au cours de la première détermination faite dès le début du passage de l'acétylène ; elle s'élève à 6 o/o pendant la troisième effectuée en présence d'une dose plus forte ayant agi préalablement pendant 45 minutes. D'après la seconde qui a suivi immédiatement la première, la modification disparaîtrait en même temps que l'impureté.

Rien de tel ne s'est produit ni avec l'hydrogène sulfuré ni avec l'hydrogène phosphoré qui ont été essayés consécutivement sur le même échantillon de platine : très lentement abaissé par le premier de ces gaz, dont la proportion a passé progressivement en 5 heures de 0,052 à 0,40 o/o en volume, le rendement est brusquement tombé au voisinage de zéro sous l'action du second à la dose de 0,032 o/o.

Une élévation de température plus ou moins notable s'est manifestée au début de chaque envoi d'impureté, — environ 40° à partir de 701° pour 0,56 o/o d'acétylène ; — elle a donné lieu à la suppression immédiate du gaz étranger et à une réduction convenable du chauffage extérieur avant la reprise de l'expérience, sauf dans le cas du phosphore d'hydrogène où, après une courte oscillation, l'aiguille du pyromètre a fourni une indication plus basse que pendant le passage du mélange d'air et d'ammoniac.

— Ce qui précède montre la nécessité de n'opérer qu'avec des gaz soigneusement purifiés et d'employer un dispositif permettant de les introduire en proportions variables et exactement connues ; ce dispositif doit en outre se prêter à la réalisation de températures constantes. L'appareil étudié dans la première partie du présent travail et expérimenté dans la seconde remplit précisément cette dernière condition

et il est aisé de le compléter de façon à ce qu'il satisfasse à la précédente. Néanmoins, quelques constatations intéressantes ont pu être faites par observation directe du catalyseur fonctionnant dans un tube de verre sans source de chaleur extérieure.

Dans ce qui suit, j'exposerai successivement le mode de préparation et de purification adopté pour chaque gaz, le montage complémentaire utilisé pour l'admission dans l'appareil de doses connues d'impuretés ou de mélanges d'impuretés, les renseignements fournis par la méthode d'observation directe, puis les résultats obtenus en ayant recours au chauffage extérieur.

## 2. MODE DE PRÉPARATION ET DE PURIFICATION DES GAZ

*Hydrogène sulfuré.* — Le gaz qui se dégage dans l'action de l'acide chlorhydrique pur sur le sulfure de sodium pur barbote dans une petite quantité de solution aqueuse de sulfure de sodium et est recueilli sur l'eau bouillie.

*Hydrogène phosphoré.* — Une solution aqueuse de soude à 40 o/o est traitée à chaud par le phosphore blanc et le mélange gazeux obtenu est absorbé par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux de façon à éliminer l'hydrogène. Le phosphure d'hydrogène, remis en liberté en portant la liqueur précédente au voisinage de l'ébullition, est recueilli sur l'eau bouillie alcalinisée par la soude.

*Acétylène.* — On fait tomber goutte à goutte de l'eau sur du carbure de calcium et on ne recueille le gaz qu'au bout d'un certain temps après lui avoir fait traverser lentement une série de flacons laveurs contenant :

— une solution d'azotate de plomb additionnée d'acide nitrique;

— une solution aqueuse de bichromate de potassium et d'acide sulfurique;

- une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux ;
- une solution de sulfate de cuivre dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, préparée en dissolvant 16 g. de sulfate de cuivre dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et ajoutant 5 cm<sup>3</sup> du mélange de 1 vol. d'acide sulfurique avec 4 vol. d'eau (réactif de Hempel et Kahl) ;
- et enfin une solution aqueuse de soude.

L'acétylène ainsi obtenu possède, comme on sait, une odeur agréable, éthérée et non alliagée.

— Quant à l'hydrogène, dont l'action devait être étudiée pour l'interprétation de certains résultats, il a été préparé par électrolyse d'une solution aqueuse de soude avec une cathode en nickel.

### 3. MODE D'INTRODUCTION DES IMPURETÉS GAZEUSES EN PROPORTIONS CONNUES

L'envoi de doses connues d'une impureté gazeuse est réalisé à l'aide de tubes capillaires étalonnés de la façon sui-

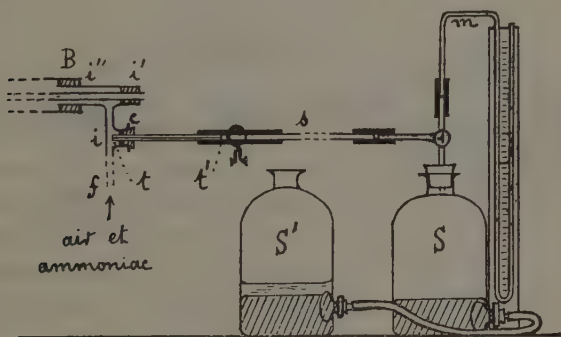


Fig. 6.

vante : le gaz est contenu dans l'un des flacons S d'un appareil Deville (fig. 6) formant un système de vases communicants à mercure ; un robinet à trois voies permet de mettre

ce récipient en relation, successivement ou simultanément, avec un manomètre à eau,  $m$ , et avec un tronçon de tige thermométrique  $tt'$  de section intérieure appropriée.

Pour déterminer la vitesse d'écoulement du gaz en fonc-

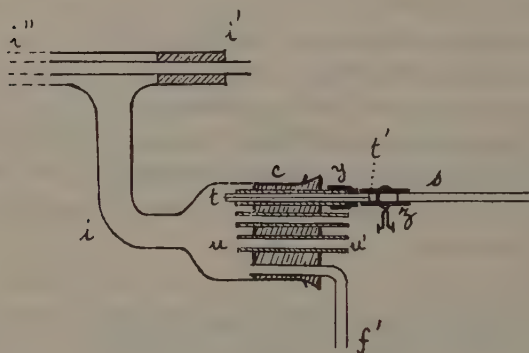


Fig. 6 bis.

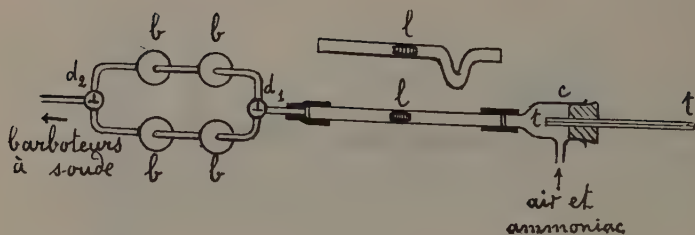


Fig. 7.

tion de la différence des pressions existant entre les extrémités du capillaire, on fait débiter celui-ci dans un tube de verre horizontal de petit diamètre, divisé en parties d'égales capacité; ce tube est muni d'un index d'eau qu'on y promène d'abord de façon à le bien mouiller, puis on produit

différentes dénivellations manométriques en ajoutant de l'eau ou du mercure dans le flacon S' et l'on observe, pour chacune d'elles, la vitesse de déplacement de l'index.

S'il s'agit d'étudier l'action d'une seule impureté, au tube d'admission *ii''* du mélange d'ammoniac et d'air est soudée une branche latérale *ic* assez courte, fermée par un bouchon de liège que le capillaire traverse pour s'avancer jusqu'en regard de la soudure.

Si au contraire plusieurs gaz étrangers, non mélangés au préalable doivent être introduits en même temps, le tube latéral *if* est supprimé et la branche *ic* a la forme d'un tube à entonnoir; le bouchon de liège qui ferme celui-ci laisse passer un tube coudé *f''* réservé à l'arrivée du mélange d'ammoniac et d'air et, pour chaque impureté à faire intervenir, un tube droit *uu'* d'un diamètre juste suffisant pour qu'on puisse y glisser le capillaire *tt'* correspondant. Un raccord en caoutchouc *y* immobilise ce capillaire dans sa gaine de verre en empêchant les fuites; un autre raccord plus long *z* le relie au récipient S : si l'étude à faire comporte la suppression rapide du gaz, on peut ainsi disposer une pince entre les tubes de verre *tt'* et *s*.

Un même appareil Deville et ses capillaires ne servent que pour une impureté donnée. Toute nouvelle série d'essais donne lieu au remplacement du catalyseur, du tube qui le contient et de celui qui précède; elle nécessite la mesure de la dépression manométrique au point où devra déboucher le capillaire; en retranchant cette dépression de la différence totale de pression à établir entre *t* et *t'*, on obtient la grandeur de la dénivellation à réaliser au manomètre du récipient.

#### 4. EMPLOI DE LA MÉTHODE D'OBSERVATION DIRECTE

De toutes les formes de catalyseurs réalisées, celle qui s'est le mieux prêtée aux essais de cette catégorie est obtenue

en superposant un rectangle en toile de platine de 7 mm. de largeur et 13 cm. de longueur à une lame de platine de mêmes dimensions et en enroulant l'ensemble de façon à constituer un cylindre de 7 mm. de hauteur; l'épaisseur de la lame est 0 mm. 01, le diamètre des fils de la toile 0 mm. 02 et celui du cylindre à peine 4 mm. Ce catalyseur pèse moins de 4 dg.; il est entouré finalement d'une bande de papier d'amiante de largeur un peu inférieure à 7 mm. et glissé, en forçant légèrement, jusqu'au milieu d'un tube de verre  $l$  ayant environ 5 mm. de diamètre intérieur et 25 cm. de longueur.

Une des extrémités de ce tube communique avec le distributeur des gaz  $c'$  et l'autre est munie d'un robinet à deux directions  $d_1$  le reliant par chacune des branches libres à deux barboteurs vides mis en série (fig. 7, p. 358); il est ainsi possible de recueillir les produits condensés et d'observer l'aspect des gaz formés. Un robinet à trois voies  $d_2$  met la bifurcation utilisée en relation avec le dispositif habituel d'absorption et d'aspiration et permet d'établir en même temps dans l'autre la dépression indispensable pour que le régime de marche du catalyseur ne soit pas troublé lors de la substitution de la seconde à la première.

*Aspect du catalyseur en l'absence d'impureté gazeuse. —*

Le débit du mélange d'air et d'ammoniac étant 2V, il suffit de chauffer le tube en regard du catalyseur pour que celui-ci « s'allume » et soit porté de suite au rouge; il brille aussi vivement à l'avant et à l'arrière et, bien que la durée de contact des gaz avec le platine n'atteigne pas 0 sec. 002, il ne passe pas d'ammoniac inaltéré si le métal a été suffisamment serré pendant l'enroulement et si sa mise en place à l'aide d'amiante a été faite de façon irréprochable. Un autre avantage de la forme de catalyseur adoptée est que l'aspect observé reste le même si l'on porte le débit gazeux aux valeurs 3V, 4V, à cela près que le platine s'illumine davantage et que,

dans le dernier cas, l'éclat est plus vif sur la face de sortie que sur la face antérieure.

Les phénomènes sont bien différents avec la forme moins régulière et plus perméable obtenue en enroulant soit une lame, soit une toile de platine : l'éclat n'est en général ni uniforme sur une même face ni le même pour les deux ; il suffit d'une augmentation relativement faible du débit gazeux pour transporter le maximum de luminosité de l'avant à l'arrière et même pour « souffler » le catalyseur ; le transport inverse a d'ailleurs lieu si l'on diminue la vitesse de passage des gaz ou si l'on chauffe légèrement la région antérieure du tube *l* ; mais, même alors, il est difficile d'empêcher qu'une certaine proportion d'ammoniac ne passe inaltérée.

#### ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. DÉBIT 2V ET DOSE 0,02 0/0

*Titre en ammoniac 6,5 0/0.* — Le catalyseur s'éteint en une minute environ, mais il est possible de le rallumer immédiatement après la suppression du passage de l'impurété (l'expérience a pu être effectuée trois fois en 5 minutes).

*Titre 8,0 0/0.* — Le platine cesse de briller, mais il suffit d'arrêter l'action de l'hydrogène sulfuré pour qu'il reprenne son éclat antérieur.

*Titre 9,27 0/0.* — La température n'est plus abaissée au-dessous du rouge.

#### DÉBIT 2V ET TITRE 10,3 0/0

*Dose 0,013 0/0.* — L'éclat du platine est très peu diminué.

*Dose 0,12 0/0.* — L'abaissement de température est très net et les barboteurs s'emplissent de fumées blanches.

*Dose 0,20 0/0.* — Le phénomène précédent est plus accentué.



*Dose 0,28 o/o.* — Les fumées blanches sont très abondantes, mais le catalyseur ne s'éteint pas.

Du soufre s'est déposé dans le premier barboteur où l'on constate la présence d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Au cours de ces expériences, les fumées blanches se sont superposées aux vapeurs nitreuses dans deux cas très dissemblables : pour le titre 8,0 o/o et la proportion 0,02 o/o d'hydrogène sulfuré, le catalyseur laisse passer de l'ammoniac inaltéré du fait que la température est abaissée au-dessous du rouge, ce qui donne lieu à la formation de nitrate et de nitrite d'ammonium ; pour le titre 10,3 o/o et les doses notables d'impureté, le platine reste brillant et il s'agit surtout de fumées sulfuriques.

La possibilité du rallumage immédiat après extinction complète, le retour au moins apparent au régime de marche normal et l'élimination progressive de soufre conduisent à se demander si la baisse de rendement n'est pas seulement fonction de la proportion actuelle d'hydrogène sulfuré et s'il ne serait pas possible de constituer un catalyseur en faisant passer le mélange d'air et d'ammoniac sur du sulfure de platine porté au voisinage du rouge.

Nous verrons ultérieurement que l'emploi du chauffage extérieur a permis de traiter la première question de façon très satisfaisante ; quant à la seconde, il a suffi, pour y répondre affirmativement, d'imbiber un tampon d'amiante d'acide chloroplatinique, d'y précipiter le platine à l'état de sulfure par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque et de le chauffer dans le tube *l* pendant le passage du courant gazeux : en quelques minutes le tampon fut porté à l'incandescence, s'y maintint sans apport extérieur de chaleur, et les barboteurs s'emplirent de vapeurs rutilantes.

*Action de l'hydrogène phosphoré.* — Les essais préliminaires, au cours desquels ce gaz s'est révélé comme beaucoup plus actif que le précédent, ont conduit à ne l'employer que

dilué au centième : la communication entre les deux flacons de l'appareil Deville correspondant étant supprimée à l'aide d'une forte pince à vis qui écrase le tube de caoutchouc, le récipient S est d'abord rempli d'azote ; puis la pression y est accrue dans le rapport 10/9 par introduction d'hydrogène phosphoré, diminuée convenablement en faisant le vide après mélange parfait des deux gaz, puis rendue 10 fois plus grande à l'aide d'azote.

Les phénomènes observés pour de faibles proportions de phosphore d'hydrogène rappellent l'action de l'hydrogène sulfuré employé à dose beaucoup plus grande.

#### DÉBIT 2V ET TITRE 7,85 o/o

*Dose 0,0002 o/o.* — La diminution d'éclat du platine est très faible.

*Dose 0,0010 o/o.* — Une tache sombre apparaît au centre de la face avant du catalyseur, de l'ammoniac échappe à l'oxydation, les vapeurs rutilantes disparaissent et l'extinction survient en 2 minutes environ ; mais le rallumage peut être effectué immédiatement après la suppression de l'impureté.

Si l'on chauffe la région antérieure du tube, on rétrécit la tache noire centrale, le platine ne s'éteint plus ; les vapeurs rutilantes ne disparaissent complètement et l'ammoniac ne passe inaltéré en quantité notable que si la dose d'hydrogène phosphoré est portée à 0,002 o/o.

A la fin de l'essai, le catalyseur est devenu nettement sensible à la dose 0,00015 o/o.

#### DÉBIT 2V ET TITRE 8,90 o/o

*Dose 0,0002 o/o.* — Aucune action visible.

*Dose 0,0010 o/o.* — La coloration jaune des gaz dans les barboteurs est un peu atténuée et l'éclat du platine est sensiblement diminué.

*Dose 0,0020 o/o.* — Les vapeurs nitreuses sont fort peu visibles.

*Dose 0,0026 o/o.* — Les gaz ne sont plus teintés en jaune et le platine brille à peine ; il a néanmoins repris son éclat 2 minutes après la suppression de l'impureté.

*Dose 0,0046 o/o.* — En moins de 2 minutes, la température du métal est abaissée au-dessous du rouge sans qu'il y ait extinction ; des quantités notables d'ammoniac passent inaltérées.

En somme, l'hydrogène phosphoré se comporte comme un poison énergique, mais la régénération du platine reste possible ; on peut d'ailleurs former un catalyseur à partir du phosphure de platine, comme à partir du sulfure, en utilisant un tampon d'amiante d'abord imprégné d'acide chloroplatinique puis soumis à l'action du phosphure d'hydrogène.

*Action de l'acétylène.* — Elle se manifeste nettement dès que la proportion de ce gaz devient supérieure à 0,1 o/o. L'incandescence est d'abord rendue plus vive sur la face antérieure du catalyseur ; puis, au bout d'un temps qui, toutes choses égales d'ailleurs, croît avec le titre en ammoniac ou avec le débit gazeux et décroît quand la dose d'acétylène augmente, l'éclat du platine redevient le même à l'avant et à l'arrière et diminue uniformément ; il peut alors y avoir extinction, mais les vapeurs nitreuses ne disparaissent que dans ce cas. Le rallumage a lieu aisément si l'on chauffe le métal, même sans cesser l'envoi de l'impureté ; les mêmes phénomènes peuvent ensuite être reproduits, mais le catalyseur devient de plus en plus sensible à l'action de l'acétylène.

#### DÉBIT 2V ET TITRE 8,90 o/o

*Dose 0,26 o/o.* — L'extinction se produit en 5 minutes.

*Dose 0,31 o/o.* — Elle a lieu au bout de 1 minute.

*Dose 0,49 o/o.* — Elle est obtenue en quelques secondes.

## DÉBIT 4V ET TITRE 8,90 o/o

*Dose* 0,26 o/o. — L'éclat du métal diminue très lentement mais l'extinction n'est pas atteinte au bout de 6 minutes.

Dès que l'acétylène agit, du nitrate d'ammonium se dépose dans le tube, même si le catalyseur est maintenu au rouge.

Après un certain nombre d'essais, le platine a sensiblement perdu de son activité ; il suffit par exemple de revenir au débit 2V et au titre 8,90 o/o pour que la dose 0,17 o/o l'éteigne en moins de 1 minute  $1/2$ . Il est devenu gris, terne, cristallin, prenant ainsi l'aspect que possèdent dans l'industrie les catalyseurs « âgés » utilisant l'ammoniac dégagé de la cyanamide calcique.

C'est par cette fatigue finale, correspondant probablement à la modification de structure observée, que se traduit surtout l'action de l'acétylène : contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'hydrogène sulfuré ou de l'hydrogène phosphoré, le rallumage est possible pendant le passage de l'impureté à dose constante sans que la suppression de la source de chaleur extérieure soit immédiatement suivie de l'extinction ; celle-ci peut même être retardée, chaque augmentation de la proportion de l'acétylène ravivant momentanément l'incandescence sur la face avant du catalyseur. Le phénomène est en somme compliqué par ce fait que le gaz étudié, dont la chaleur de combustion est relativement grande, doit être introduit en quantité telle que la part qui lui revient dans l'effet thermique total peut en atteindre ou en dépasser le quart.

*Action des vapeurs de divers corps.*

Pour être rapidement renseigné sur l'effet de doses plus ou moins grandes d'une substance vaporisable, on en chauffe plus ou moins fortement une petite quantité dans la partie antérieure du tube *l* recourbée en forme de V (fig. 7, p. 358).

a) *Phosphore et composés phosphorés.* — Comme on pouvait le prévoir, la vapeur du phosphore agit à la façon du phosphure d'hydrogène : si l'on introduit un fragment de phosphore blanc dans la partie coudée du tube *l* et si l'on fait fonctionner l'appareil, le catalyseur ne tarde pas à noircir au centre et à s'éteindre ; si l'on enlève le phosphore et si l'on chauffe le platine pendant le passage du mélange d'air et d'ammoniac, le rallumage s'effectue en quelques minutes.

L'action de la triphénylphosphine est tout à fait analogue ; mais celle de l'oxyde de triphénylphosphine  $\text{PO}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$ , du phosphite de phényle  $\text{P}(\text{OC}^6\text{H}^5)^3$  et du phosphate de phényle  $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^5)^3$  est beaucoup moins sensible, et ces corps, dont la composition diffère de celle de la triphénylphosphine par la présence d'oxygène en quantité croissante, sont de moins en moins nuisibles.

D'ailleurs, le régime de marche du catalyseur n'est influencé ni par les fumées provenant de la combustion du phosphore ni par le contact du platine avec l'anhydride ou l'acide phosphorique.

b) *Dérivés de l'arsenic.* — Le caractère de poison des catalyseurs aussi bien que des organismes, que certaine généralisation séduisante a souvent fait attribuer à l'arsenic, a conduit à rechercher des traces de cet élément dans le platine destiné à la confection des catalyseurs Ostwald ; or l'arsenic est si facilement oxydable et l'anhydride arsénieux si aisément volatilisable qu'il semble *a priori* peu justifié de redouter sa présence en matière de catalyse oxydante à haute température.

En fait, par la méthode d'observation directe, on constate que l'hydrogène arsénié agit comme l'hydrogène phosphoré mais avec moins d'intensité, et que les vapeurs de l'oxyde de cacodyle tétraphénylé  $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{As} - \text{O} - \text{As}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$  et surtout

celles de l'oxyde de triphénylarsine  $\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  influent encore moins ; on verra d'autre part (p. 380) que la présence initiale de l'arsenic dans le platine ne donne pas lieu à une baisse du rendement en azote oxydé.

c) *Dérivés du silicium.* — Il est peu probable que l'hydrogène silicié puisse accompagner le gaz ammoniac préparé à partir de la cyanamide calcique. On trouve bien (p. 352) jusqu'à 9 ou 10 o/o de silice dans les poussières détachées des catalyseurs ayant plusieurs mois de service, mais on y rencontre aussi de l'alumine et de l'oxyde de fer en quantité comparable, et même des traces de chaux, ce qui conduit à penser que ces substances sont apportées mécaniquement en raison de la vitesse des gaz.

Quoi qu'il en soit, il y a lieu d'envisager ici la possibilité de la siliciuration du platine par la silice au contact des réducteurs ; le carbone et l'hydrogène la réalisent tous deux <sup>(1)</sup> et l'on doit par suite se demander si l'acétylène n'est pas susceptible de la produire à la température où s'effectue la catalyse en abaissant de ce fait le rendement. La question intéresse les convertisseurs à toiles de platine supportées par du quartz fondu, comme ceux de Brunner et Mond ou de Parsons <sup>(2)</sup> ; elle se pose aussi à propos des essais faits avec chauffage extérieur en vue de déterminer l'influence progressive de l'acétylène, le métal et le tube de quartz étant alors en contact.

Pour l'étudier, un catalyseur cylindrique constitué comme il a été dit plus haut a été immergé dans une solution de silicate de soude, l'imbibition parfaite a été assurée en faisant le vide au-dessus de cette solution et la précipitation de la silice effectuée à l'aide d'acide nitrique ; après lavage complet à l'eau distillée et dessiccation, le petit convertisseur,

(1) BOUSSINGAULT, *C. R.*, 82, 591, 1876.

(2) Voir *Synthèses et Catalyses industrielles*, par M. PASCAL, I, p. 97 et 101.



rendu un peu moins perméable que les précédents par la présence de la silice, a été mis en régime normal de fonctionnement dans un tube de quartz de petit diamètre chauffé extérieurement vers  $750^{\circ}$ , puis soumis pendant trois heures à l'action de l'acétylène à la dose de 0,50 o/o, le titre en ammoniac étant environ 8,5 o/o. Durant toute l'expérience, la teinte des vapeurs nitreuses ne s'est pas modifiée de façon apparente dans les flacons *b* ; remis ensuite en marche dans un tube de verre sans que le chauffage extérieur soit maintenu et sans envoi d'acétylène, il n'a pas montré moins d'activité que les catalyseurs ayant subi comme lui l'action de ce gaz. En le déroulant, la silice a été trouvée très bien répartie, non adhérente et parfaitement blanche ; le platine n'était devenu ni plus cassant ni plus terne que d'ordinaire.

Cet essai a été répété d'autre part vers  $800^{\circ}$  en remplaçant la silice précipitée par un fragment de tube de quartz à paroi très mince, d'environ 2 mm. de diamètre ; un petit cylindre de toile de platine était enfoncé à force dans son intérieur et il était lui-même très fortement enserré dans l'enroulement habituel comprenant une toile et une lame du même métal. Le platine et le tube de quartz ne se sont sou-dés ni souillés en aucun point et les phénomènes observés ont été les mêmes que précédemment.

L'action brutale subie par le catalyseur lorsqu'il est le siège de la combustion d'un dérivé organique du silicium montre combien il est improbable que du siliciure ait pu se former dans ces expériences : même très diluées, les vapeurs de silicium-tétraphényle produisent l'extinction immédiate, et le rallumage n'est possible que si l'on chauffe plus longtemps et à plus haute température que dans le cas de toutes les impuretés examinées jusqu'ici.

Notons enfin que si l'on mouille le platine avec une solution de silicate de soude, son activité peut être annulée ; mais ce fait, qui justifie les précautions observées au cours du montage du tube-laboratoire lors de la mise en place des



bouchons silicatés, s'explique par la présence de l'enduit alcalin qui recouvre la surface du métal.

*Remarques.* — 1. Bien qu'elle se rattache moins directement que l'influence des substances précédentes à l'objet de cette troisième partie du Mémoire, l'action du plomb-tétréthyle n'en est pas moins à signaler, car elle montre à quel point les propriétés du platine peuvent se trouver modifiées par la présence de traces d'un métal étranger : les vapeurs émises à la température ordinaire par ce corps qui bout vers  $200^{\circ}$  ont suffi pour empêcher l'allumage du catalyseur ; celui-ci, mis dans un tube neuf et longtemps porté au rouge pendant le passage du mélange d'air et d'ammoniac n'a fourni que très peu de vapeurs nitreuses ; il s'est « allumé » après lavage prolongé à chaud avec l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, mais son activité est restée tellement amoindrie que sa température s'est maintenue au-dessous du rouge sombre ; l'atmosphère des flacons *b* était très faiblement teintée en jaune et rendue opaque par le passage d'une quantité notable de gaz ammoniac. Aucun des corps précédemment essayés n'a manifesté une action toxique aussi énergique. On voit par là avec quel soin il y a lieu d'éviter le contact de certaines poussières métalliques avec le platine destiné à la catalyse.

2. Il était à peine utile de se préoccuper dans ces essais de l'influence propre des radicaux —  $C^6H^5$  et —  $C^2H^5$  ; néanmoins, pour éviter toute surprise, il a été vérifié que le benzène, le benzol, le phénol et l'alcool éthylique n'agissent pas de façon apparente.

3. Comme la pyridine n'influe pas davantage, et comme il est connu d'autre part qu'il en est de même pour l'acide cyanhydrique dont l'azote s'oxyde aussi aisément que celui de l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré reste la principale impureté à prendre en considération dans le cas où l'ammoniac est fourni par l'industrie du gaz de houille.

*Conclusions relatives à la méthode d'observation directe.*

— Cette méthode purement qualitative est d'un emploi si commode et donne si rapidement une idée du degré de toxicité des diverses substances qu'elle est tout indiquée pour la détermination de l'allure générale des phénomènes : elle a révélé en particulier que l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré agissent de façon analogue, que le second gaz est considérablement plus toxique que le premier, mais que chacun d'eux exerce une action nuisible en rapport surtout avec sa proportion actuelle. La grande vitesse de passage des gaz rend les conclusions valables pour le cas pratique ; elle permet la suppression du chauffage extérieur, d'où résulte pour le procédé une extrême sensibilité : une dose infime d'une substance très nocive suffit pour diminuer de façon très nette l'éclat d'un catalyseur du type adopté ou même pour en provoquer l'extinction.

Par contre, cette sensibilité devient tout à fait désavantageuse si l'impureté considérée est de nature à remplacer partiellement la conversion de l'ammoniac en oxyde azotique par l'oxydation brutale avec formation d'azote ou si elle possède une action toxique faible et progressive en même temps qu'une chaleur de combustion notable : la stabilité de la marche du catalyseur est alors augmentée, initialement tout au moins dans le second cas qui semble ici être celui de l'acétylène.

Le changement de la coloration jaune de l'atmosphère des flacons *b*, difficilement appréciable s'il s'effectue lentement, devient impossible à suivre si des traces de gaz ammoniac échappées à la catalyse donnent lieu à la production de fumées blanches ; cette remarque s'applique encore au cas de l'acétylène.

Enfin, comme la fixation de certaines substances sur le platine peut se trouver favorisée par l'abaissement de sa température, il est impossible de tirer, des résultats obtenus jusqu'ici, des déductions valables à coup sûr pour les catalyseurs chauffés électriquement.

Il est indispensable pour ces diverses raisons, de reprendre en partie l'étude précédente en ayant recours au chauffage extérieur et en procédant à la mesure des rendements, ce qui exige que l'intoxication du platine puisse être rendue suffisamment lente ; la vitesse de passage des gaz devant dès lors être faible, l'appareil utilisé en premier lieu convient particulièrement bien à cette nouvelle recherche.

5. RÉSULTATS OBTENUS EN AYANT RECOURS AU CHAUFFAGE EXTÉRIEUR. — Le tube de quartz et la pince thermoélectrique qui ont servi aux premiers essais (p. 354) effectués consécutivement avec l'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré sont abandonnés. Pour chaque série d'expériences il est fait usage d'un nouveau tube-laboratoire, de section intérieure voisine de 2 cm<sup>2</sup> 50, muni d'un catalyseur neuf ; celui-ci est constitué par environ 1 g. 9 de feuilles de platine froissées en boulettes, disposées comme il a été indiqué (p. 347) et forme un tampon ayant approximativement 1 cm. 5 de longueur. L'emploi des toiles de platine est rejeté en raison de la faible masse de métal qui serait offerte à l'intoxication et des difficultés qui surgiraient à propos de la détermination de la température : la soudure platine — platine rhodié, en contact dans ce cas avec le catalyseur et soumise pour son propre compte à l'influence des impuretés, pourrait subir des modifications de pouvoir thermoélectrique et devrait d'ailleurs être renouvelée ainsi que sa double gaine de quartz en même temps que le tube-laboratoire ; elle peut au contraire rester indéfiniment en service avec le montage adopté.

Le débit gazeux choisi est de 10 litres en 12 minutes 30 secondes ; il est suffisamment faible pour qu'on puisse en quelque sorte assister à l'empoisonnement progressif du catalyseur. La teneur en ammoniac est en général voisine de 8,4 o/o. Quant à la température, il y a intérêt à la prendre un peu supérieure à celle qui correspond au maximum de rendement : on se rapproche ainsi des conditions thermiques

réalisées dans la pratique, et l'interprétation des résultats se trouve facilitée par ce fait que les petites variations du titre en ammoniac influent alors très peu sur le rendement d'un catalyseur inaltéré ayant la forme en question ; on s'en rend compte immédiatement en considérant le graphique *re*, (p. 350) établi avec l'échantillon de platine n° 1 qui a servi ensuite à étudier l'action de l'hydrogène (voir ci-après) : on constate en même temps que le choix fait ici de la température de 710° convient parfaitement.

### *Action de l'hydrogène.*

Le débit gazeux étant assez faible pour que l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré se dissocient de façon sensible avant leur arrivée au catalyseur, il était indispensable de déterminer tout d'abord le mode d'action de l'hydrogène.

Deux échantillons de platine ont été employés dans ce but et ont fourni les résultats suivants :

<i>t</i>	T	Hydrogène pour 100 vol. du mélange	Temps de passage de ce mélange depuis l'expérience précédente	Hydrogène pour 100 vol. pendant l'expérience	Rendement o/o
Echantillon n° 1 (1 g. 95)					
707°	8,28	0	h. m.	0	95,7
710	8,25	0,44	0 10	0,44	100
708	8,31	1,3	0 10	1,3	93,8
708	8,27	1,3	3 00	0	95,3
Echantillon n° 2 (1 g. 95)					
708	8,33-8,37	0		0	96,5 et 96,3
710	8,37	1,0	0 10	1,0	94,8
709	8,31	1,0	3 00	1,0	94,8
710	8,36	0	0 10	0	95,4

On voit qu'une faible dose d'hydrogène (0,44 o/o) accroît l'activité du catalyseur, tandis qu'une dose plus considérable (1 à 1,3 o/o) semble agir en sens inverse ; mais la baisse de rendement, qui est d'ailleurs petite, semble être en rapport avec la teneur actuelle en hydrogène et peut s'expliquer par la diminution de la proportion d'oxygène disponible pour l'oxydation du gaz ammoniac.

### *Action de l'hydrogène sulfuré.*

Les expériences ont été faites dans ce cas à l'aide d'un même échantillon de platine, la dose indiquée D d'impureté gazeuse étant présente dans le mélange comme c'est d'ailleurs le cas pour tous les essais qui suivent ; la durée de passage de ce mélange depuis la détermination précédente est désignée par  $n$ , l'époque du début de l'expérience par  $N$ . Les temps  $N$  sont calculés en totalisant ceux de la 5<sup>e</sup> colonne, c'est-à-dire sans tenir compte de la durée de chaque essai proprement dit (7 minutes environ) ni de celle de la mesure du titre  $T$  (3 minutes) ; en les utilisant comme abscisses et prenant comme ordonnées les valeurs correspondantes du rendement  $R$ , on obtient des points qui sur la figure 8 sont joints par des segments de droite portant l'indication de la dose agissante d'hydrogène sulfuré ; le graphique ainsi tracé donne une idée suffisamment nette de l'allure générale du phénomène étudié. — Pendant la détermination du titre, l'impureté cesse d'être admise de façon à ce qu'elle n'agisse pas en l'absence d'ammoniac.

N°	$t$	Echantillon pesant 1 g. 95		$n$ h. m.	$R$ o/o	$N$ h. m.
		T o/o en vol.	D o/o en vol.			
1	710 <sup>0</sup>	8,30	0	» »	95,3	» »
2	709	8,29	0,11	0 10	95,4	0 10
3	710	7,87	0,11	5 10	91,3	5 20

N <sup>o</sup>	t	Echantillon pesant 1 g. 95					N
		T	D	"	R		
		o/o en vol.	o/o en vol.	h. m.	o/o	h. m.	
4	710	8,32	0	3 00	95,3	8 20	
5	709	8,27	0,37	3 10	93,7	11 30	
6	708	8,31	0	4 20	93,8	15 50	
7	708	8,28	2,0	0 10	77,8	16 00	
8	709	8,37	2,0	2 05	73,1	18 05	
9	709	8,37	1,6	<	79,6	18 15	
10	710	8,32	1,0		3 00	86,4	21 15
11	710	8,29	1,0	3 00	90,3	24 15	
12	710	8,34	1,0	2 30	90,0	26 45	
13	709	8,33	2,0	1 15	79,4	28 00	
14	710	8,31	0	5 00	82,6	33 00	
15	710	8,36	0	2 30	87,8	35 30	
16	710	8,30	0	7 30	86,2	43 00	
17	710	8,41	0	23 00	87,0	66 00	

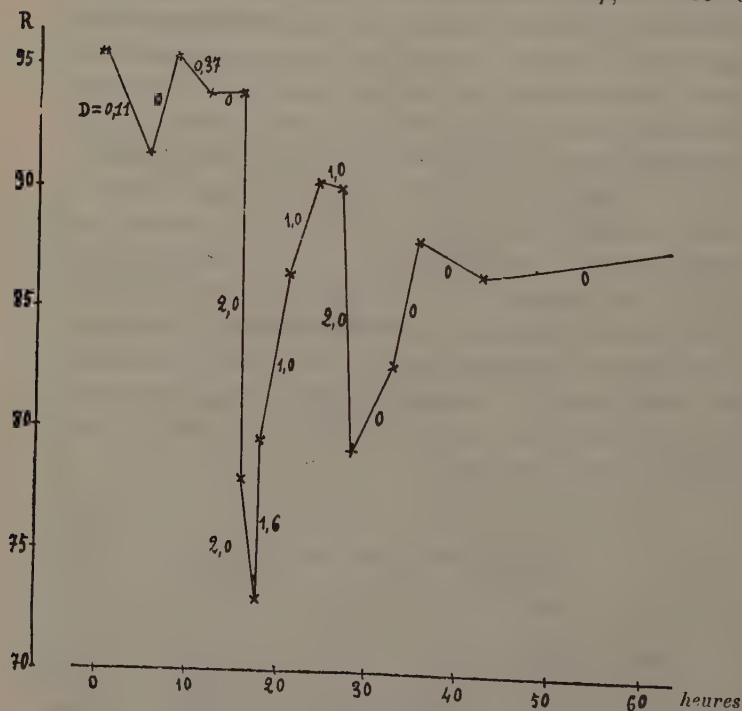


Fig. 8.



De l'examen du tableau et du graphique précédents il résulte que le rendement de l'oxydation catalytique de l'ammoniac décroît quand on augmente la dose d'hydrogène sulfuré, se relève lorsqu'on la diminue et tend par suite à prendre une valeur d'autant plus basse que la proportion actuelle de l'impureté gazeuse est plus forte. La perte d'activité et la régénération du platine ont lieu progressivement.

La discordance qui semble exister entre les 3<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> résultats tient en partie à ce que l'action nocive a duré plus longtemps pour la troisième expérience que pour la cinquième et vraisemblablement bien davantage à la baisse notable du titre en ammoniac qui n'a pu être évitée pendant le premier essai d'empoisonnement.

Au phénomène précédent se superpose d'ailleurs une perte graduelle de l'activité du métal ; la lenteur de plus en plus grande de sa régénération ne peut en effet être expliquée en invoquant l'entraînement par les gaz d'un peu de soufre déposé dans la partie avant du tube BC par suite de la dissociation de l'hydrogène sulfuré : la diminution du rendement entre les expériences n<sup>os</sup> 15 et 16 ayant fait soupçonner la présence de ce dépôt de soufre, le tube-laboratoire a été soigneusement nettoyé en évitant de souiller le platine, mais 23 heures de passage du mélange d'air et d'ammoniac n'ont pas amélioré le catalyseur.

Pendant les périodes d'intoxication à forte dose, à 2 0/0 par exemple, un peu moins de la moitié du gaz sulfhydrique a été transformée en acide sulfurique ; pendant les périodes de désintoxication, du soufre s'est déposé à la sortie du tube.

Signalons enfin que l'échantillon de platine précédent, dont le rendement n'avait pu être relevé que de 73,1 à 87,0 0/0 a été finalement soumis à l'action de l'hydrogène à la dose de 1,25 0/0 et a donné 90,2 et 90,3 0/0 au bout de trois heures, 91,6 après un nouveau passage de trois heures, l'hydrogène n'étant pas présent dans le mélange pendant les



expériences. On voit que le soufre est mieux entraîné par l'hydrogène que par l'air et que si l'action d'une très forte dose d'hydrogène sulfuré se traduit à la longue par une fatigue indéniable du catalyseur, la baisse de rendement qu'entraîne la présence de cette impureté est fort peu à redouter dans la pratique où sa proportion dépasse rarement 0,002 o/o.

### *Action de l'hydrogène phosphoré.*

Les quatre doses  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{2}{100}$ ,  $\frac{2}{10.000}$ ,  $\frac{2}{100.000}$  o/o ont été essayées chacune sur un nouvel échantillon de platine pris dans une même feuille ; pour les deux dernières, l'hydrogène phosphoré était dilué d'azote comme pour les essais de la page 363.

Les résultats obtenus fournissent les quatre tracés de la figure 9 où les abscisses relatives à la troisième dose sont multipliées par 10.

<i>t</i>	T	D	<i>n</i>	R	N
	1 <sup>re</sup> dose. Echantillon pesant 1 g. 92				
	o/a en vol.	o/o en vol.	h. m.	o/o	h. m.
711 <sup>0</sup>	8,51	0	» »	93,8	» »
710	8,48	0,1	0 08	3,3	0 08
710	8,49	0,1	1 22	3,1	1 30
708	8,45	0	22 30	28,3	24 00
710	8,44	0	3 00	34,2	27 00
710	8,49	0	40 00	74,5	67 00

### 2<sup>e</sup> dose. Echantillon pesant 1 g. 94

710	8,55	0	» »	94,9	» »
710	8,52	0,02	0 08	3,9	0 08
710	8,50	0,02	1 22	3,9	1 30
710	8,53	0	2 30	40,2	4 00
707	8,47	0	4 30	64,9	8 30
710	8,49	0	13 00	79,4	21 30
710	8,52	0	24 30	86,5	46 00

3<sup>e</sup> dose. Echantillon pesant 1 g. 95

	o/o en vol.	o/o en vol.	h. m.	o/o	h. m.
708	8,56	0	» »	95,2	» »
710	8,54	0,0002	0 08	33,5	0 08
710	8,50	0	0 02	60,9	0 10
708	8,53	0	1 25	76,1	1 35
709	8,50	0,0002	0 05	32,0	1 40
711	8,52	0	0 03	65,1	1 43
710	8,48	0	1 25	75,5	3 08
708	8,53	0	1 30	79,3	4 38

4<sup>e</sup> dose. Echantillon pesant 1 g. 95

708	8,49	0	» »	95,6	» »
712	8,46	0,00002	0 05	75,6	0 05
710	8,50	0,00002	1 25	71,4	1 30
709	8,51	0,00002	1 30	71,6	3 00
710	8,48	0,00002	1 30	71,6	4 30
710	8,48	0	0 05	75,5	4 35
711	8,50	0	1 25	80,5	6 00
710	8,53	0	1 30	81,1	7 30
710	8,42	0	7 30	84,4	15 00

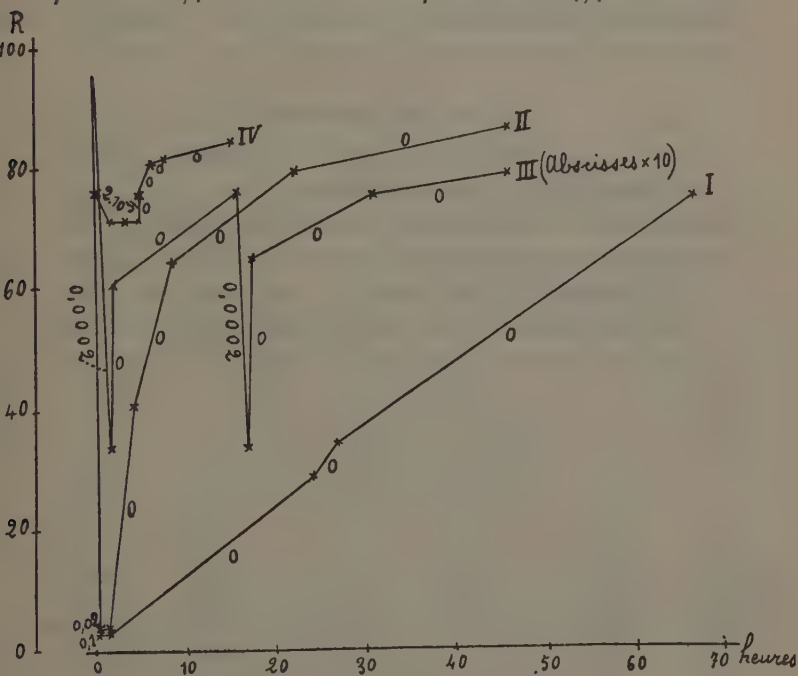


Fig. 9.

On voit que l'hydrogène phosphoré, figurant comme une impureté dans le mélange d'air et d'ammoniac, se comporte comme un poison déjà redoutable à la dose infime de  $\frac{1}{50\,000}$  o/o et que son influence doit être sensible dès que sa proportion atteint quelques millièmes pour 100.

Il agit à la façon de l'hydrogène sulfuré, mais avec une intensité approximativement 100.000 fois plus forte, puisqu'à la dose de 0,00002 o/o il se montre à peu près aussi nuisible que l'est ce gaz à la dose de 2 o/o. Comme pour celui-ci, la baisse de rendement, d'autant plus grande que la teneur est plus élevée, ne persiste que tant que l'impureté est présente, mais la régénération est lente.

Si l'on considère que la proportion de ce gaz extrêmement toxique atteint et dépasse parfois celle de l'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux industriel, on s'explique parfaitement les extinctions des catalyseurs du type Ostwald.

### *Action de l'acétylène.*

Cette action a été étudiée à l'aide de deux échantillons de platine neuf. L'un de ces catalyseurs ne pesait que 1 g. 70 ; disposé dans une tube de quartz de section intérieure un peu plus grande que précédemment (3 cm<sup>2</sup> 40 au lieu de 2 cm<sup>2</sup> 50), il n'avait permis d'atteindre que 91,2 o/o comme rendement à la température de 710° et a été employé ici dans le but de vérifier le relèvement initial causé par la présence de l'acétylène.

<i>t</i>	T	D	<i>n</i>	R	N
	o/o en vol.	o/o en vol.	h. m.	o/o	h. m.
1. Echantillon pesant 1 g. 90					
710°	8,31	0	» »	93,1	» »
712	8,27	0,42	0 10	95,9	0 10
710	8,33	0,42	3 15	91,9	3 25
708	8,31	0	0 10	90,2	3 35
710	8,28	0,42	3 00	85,7	6 35
709	8,30	0	0 40	79,1	7 15
709	8,35	0	6 00	78,7	13 15

## 2. Echantillon pesant 1 g. 70

710	8,38	0	» »	91,2	» »
710	8,35	0,19	0 10	94,1	0 10
710	8,39	0	0 10	92,8	0 20
707	8,40	0,44	0 06	91,4	0 26
710	8,44	0,44	0 06	87,8	0 32
709	8,41	0,44	0 06	72,3	0 38
709	8,38	0	0 40	71,9	1 18
709	8,43	0	2 00	71,4	3 18
710	8,41	0,44	0 06	70,6	3 24
708	8,35	0	4 00	70,4	7 24
712	8,35	0,19	1 00	66,7	8 24
711	8,37	0	1 30	65,0	9 54
709	8,32	0	4 30	65,2	14 24

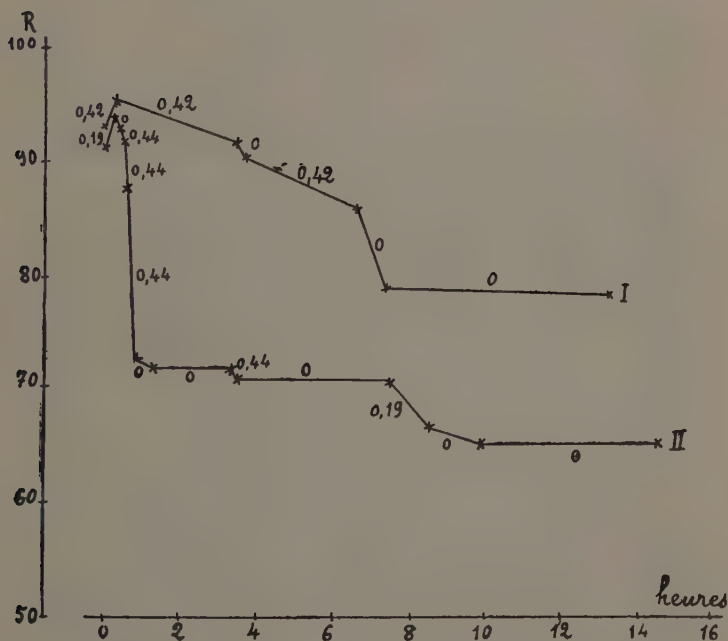


Fig. 10.

Le rendement est bien augmenté au cours des premières minutes d'action des doses considérées d'acétylène (0,19 — 0,44 o/o) ; mais il diminue ensuite progressivement, contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'hydrogène, et il tombe bien plus rapidement que pour des teneurs plus grandes en hydrogène sulfuré.

On constate en outre que l'action de l'acétylène, se différenciant nettement en cela de celles de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène phosphoré, est caractérisée par ce fait que la baisse de rendement qui en résulte est surtout liée à la quantité absolue d'impureté qui a passé ; cette baisse de rendement continue à s'accroître quand on diminue la proportion actuelle de l'acétylène et même pendant un certain temps après qu'on l'a annulée (graphiques I et II de la figure 10).

Divers moyens ont été vainement tentés pour obtenir une régénération au moins partielle du platine, en particulier le polissage au brunissoir d'agate ; ce procédé avait parfaitement réussi dans d'autres essais où le catalyseur était soumis vers 300° dans un tube de verre à l'action de l'hydrogène arsénié dilué d'hydrogène, puis vers 700° dans un tube en quartz à l'action du mélange d'air et d'ammoniac : les dernières déterminations pouvaient faire croire, contrairement aux premières, à une dépréciation du rendement par la présence initiale de l'arsenic dans le métal, mais les boulettes de platine avaient été fortement déformées au cours des multiples changements de tube et le polissage des bandes métalliques par trop froissées leur rendit leur activité première. L'action de l'acétylène laisse donc subsister une altération beaucoup plus grave que la modification superficielle due au changement de structure. L'impossibilité de la régénération du catalyseur ne permet pas d'attribuer l'influence nuisible de ce gaz à de l'hydrogène phosphoré l'accompagnant par suite d'une purification imparfaite ; cependant, ce dernier composé agit de façon si nette et si rapide, même lorsqu'il est extrêmement dilué, qu'il a été souvent seul

incriminé par les expérimentateurs et sa toxicité est si grande que certains d'entre eux n'ont pas hésité à infirmer leurs premières conclusions défavorables à l'acétylène pour imputer toute action nocive à sa présence à l'état de traces <sup>(1)</sup>.

Il convient de signaler que la plus faible dose figurant dans le tableau ci-dessus est environ dix fois plus forte que dans le cas pratique le plus défavorable. Néanmoins les catalyseurs du type Ostwald ont une durée de vie bien supérieure à celle que laisseraient prévoir les nombres précédents et leur fonctionnement en régime stable a pu être observé dans des conditions où, d'après les résultats trouvés pour l'hydrogène phosphoré, leur allumage eut dû être impossible. On est ainsi amené à supposer qu'il n'y a pas additivité des effets des impuretés et à étudier l'action de mélanges binaires et ternaires des trois gaz qui viennent d'être considérés.

#### *Cas du mélange d'acétylène et d'hydrogène sulfuré.*

La série de mesures ci-après est relative à l'intoxication du platine par le mélange de 9 volumes d'acétylène et de 1 volume d'hydrogène sulfuré ; la dose du premier gaz est désignée par A, celle du second par S, le graphique correspondant par AS (fig. 11).

<i>t</i>	T	A		S		<i>n</i>		R	N	
		Echantillon pesant 1 g.		g.		g.				
		o/o en vol.		h. m.		h. m.		o/o	h. m.	
709 <sup>o</sup>	8,35	0	0	»	»	»	»	96,0	»	»
710	8,32	0,18	0,18 : 9	0	10	0	10	100,0	0	10
709	8,36	0,18	0,18 : 9	2	30	2	30	94,3	2	40
709	8,31	0	0	9	00	9	00	96,6	11	40
711	8,29	0,32	0,32 : 9	0	10	0	10	94,3	11	50

(1) G.-B. TAYLOR et JULIAN KAPPS, *Journ. of industr. and engin. Chemistry* 10 (1918), p. 457 et 11 (1919), p. 27.

<i>t</i>	T	A	S	<i>n</i>	R	N
Echantillons pesant 1 g. 9.						
	o/o en vol.			h. m.	o/o	h. m.
710	8,34	0,32	0,32 : 9	2 30	94,0	14 20
710	8,31	0	0	4 45	94,3	19 05
709	8,34	0,50	0,50 : 9	0 10	93,7	19 15
709	8,35	0,50	0,50 : 9	3 15	93,0	22 30
709	8,33	0	0	4 00	93,6	26 30
710	8,36	0,47	0	0 10	92,9	26 40
708	8,31	0,47	0	3 00	85,9	29 40
709	8,27	0,47	0	4 00	82,5	33 40
711	8,36	0	0	1 30	90,2	35 10
709	8,32	0	0	9 00	92,6	44 10

On assiste encore au relèvement initial du rendement, mais on n'observe plus ensuite la chute rapide qui, dans les expériences précédentes, continuait après la suppression de l'acétylène (fig. 10) ; bien que les teneurs soient, pour celui-ci, comparables à celles alors réalisées, et, pour l'hydrogène sulfuré, très inférieures à celles qui ont été essayées, le mélange des deux impuretés se comporte à peu près comme s'il était constitué par de l'hydrogène sulfuré pur.

La faible proportion de ce dernier gaz protège d'ailleurs bien le platine vis-à-vis de l'acétylène, car si on la supprime le rendement diminue rapidement ; toutefois, le rendement ainsi abaissé de 93,6 à 82,5 o/o a pu être relevé jusqu'à 92,6 o/o en faisant passer le mélange habituel d'air et d'ammoniac.

La présence d'hydrogène sulfuré à côté de l'acétylène, tout au moins dans le rapport en volumes indiqué,  $\frac{1}{9}$ , qui est à peu près celui qu'on rencontre dans la pratique, permet donc d'expliquer la lenteur relative de la détérioration des catalyseurs industriels.





*Cas du mélange d'acétylène et d'hydrogène phosphoré.*

Les résultats du tableau ci-dessous fournissent le graphique désigné par AP sur la figure 11 ; ils montrent que l'acétylène (essayé jusqu'à la dose de 0,34 o/o) n'empêche ni l'empoisonnement par l'hydrogène phosphoré (à la dose de 0,000020 — 0,000024 o/o) ni la régénération par le mélange d'ammoniac et d'air tout en fatiguant le catalyseur comme à l'habitude.

<i>t</i>	T	A		P		<i>n</i>	R	N
		Echantillon pesant 1 g. 94.						
		o/o en vol.		h. m.			o/o	h. m.
710°	8,47	0	0	»	»	94,7	»	»
708	8,44	0,34	0,000024	0	05	74,4	0	05
708	8,51	0,31	0,000020	1	30	67,0	1	35
710	8,48	0,125	0,000022	1	15	60,1	2	50
708	8,44	0,125	0	0	45	78,8	3	35
711	8,49	0	0	1	30	77,2	5	05
709	8,44	0	0	3	30	76,5	8	35

Les lettres *a*, *a'*, *a''*, *p*, *p'*, *p''* de la figure 11 se rapportent aux différentes doses d'acétylène et d'hydrogène phosphoré, la dose *p* de ce dernier gaz étant égale à 0,00002 o/o, c'est-à-dire à celle qui a fourni le graphique IV de la figure 9 reproduit ici (avec l'indication P) dans un but de comparaison.

*Cas de mélanges d'hydrogène phosphoré  
et d'hydrogène sulfuré avec ou sans acétylène.*

Les essais suivants ont été effectués consécutivement sur un même échantillon de platine neuf. L'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré agissent d'abord ensemble, leurs proportions respectives étant 0,19 —, 0,01 et 0,00001 o/o ; puis celles-ci sont doublées de sorte que la dose de l'hydrogène phosphoré est précisément celle qui

vient d'être désignée par  $p$  ; les deux autres impuretés sont ensuite simultanément ou successivement supprimées afin de mettre en évidence leurs rôles respectifs dans le mélange.

<i>t</i>	T	A	S	P	<i>n</i>	R	N		
Echantillon pesant 1 g. 92.									
					h. m.		h. m.		
					—		—		
710 <sup>0</sup>	8,49	0	0	0	»	»	94,4	»	»
710	8,45	0,19	0,01	0,00001	2	30	91,5	2	30
710	8,41	0	0	0	8	00	92,5	10	30
709	8,46	0,38	0,02	0,00002	4	00	89,1	14	30
710	8,47	0	0	0,00002	1	30	74,4	16	00
710	8,44	0,38	0,02	0,00002	1	00	85,9	17	00
708	8,48	0,38	0	0,00002	1	30	70,9	18	30
709	8,47	0	0,02	0,00002	1	00	80,8	19	30
710	8,53	0	0	0	8	30	88,9	28	00

Après quatre heures d'action du mélange ternaire à doses doublées, le rendement est 89,1 o/o, alors que la même proportion d'hydrogène phosphoré agissant isolément le fait tomber dans le même temps à 71,5 o/o d'après les résultats de la page 377.

Ce qui a été dit plus haut à propos de l'addition de l'acétylène au phosphure d'hydrogène reste vrai en présence de l'hydrogène sulfuré dont l'influence favorable est rendue manifeste par la suppression de ce dernier gaz dans le mélange.

Les expériences suivantes montrent d'ailleurs que l'heureux antagonisme de l'hydrogène sulfuré vis-à-vis de l'hydrogène phosphoré ne peut être attribué à l'hydrogène qu'il libère par dissociation.

<i>t</i>	T	Hyd. o/o en vol.	S	P'	<i>n</i>	R	N
Même échantillon que précédemment							
709 <sup>0</sup>	8,47	0,02	0	0,00002	1 00	75,4	29 00
710	8,50	0,2	0	0,00002	1 00	76,4	30 00
710	8,46	0,2	0,02	0,00002	1 00	84,4	31 00

Le remplacement de l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène à dose égale ou à dose décuple n'empêche pas l'hydrogène phosphoré d'exercer son action toxique, tandis qu'il suffit de faire intervenir en outre l'hydrogène sulfuré à la même dose que précédemment pour que le rendement se relève de suite.

Tous ces faits sont nettement apparents sur la figure 11 (graphique ASP).

#### 6. RÉSUMÉ DES CONCLUSIONS FOURNIES PAR L'ÉTUDE DES IMPURETÉS GAZEUSES

##### 1<sup>o</sup> *Action de chaque impureté agissant isolément.*

L'acétylène abaisse peu à peu le rendement de façon définitive. Avec l'hydrogène sulfuré ou avec l'hydrogène phosphoré, le rendement varie en sens inverse de la dose d'impureté ; mais, alors que quelques millièmes 0/0 en volume de phosphore d'hydrogène exercent déjà une influence nuisible, l'hydrogène sulfuré ne manifeste la sienne que pour des doses 50.000 à 100.000 fois plus fortes.

##### 2<sup>o</sup> *Action des mélanges d'impuretés.*

Les effets de l'hydrogène phosphoré et de l'acétylène sont additifs pour les mélanges de ces gaz ; mais l'hydrogène sulfuré joue le rôle d'antidote par rapport à chacun d'eux et, si on le supprime des mélanges contenant du phosphore d'hydrogène, la toxicité considérable de celui-ci se manifeste immédiatement. Ceci suffit à expliquer et la lenteur relative de l'usure et la possibilité du fonctionnement des catalyseurs du genre Ostwald avec l'emploi de l'ammoniac provenant de la cyanamide calcique, les impuretés précédentes étant alors toutes trois présentes.

### Résumé général.

1. L'appareil étudié dans la première partie du Mémoire se prête à la détermination des rendements de l'oxydation catalytique du gaz ammoniac par l'air pendant le fonctionnement du catalyseur en régime permanent ; il a permis de faire varier entre des limites bien suffisantes la température, le débit du mélange gazeux et sa concentration en ammoniac (et même en oxygène ou en azote). La durée de contact de ce mélange avec le platine peut être rendue extrêmement petite en employant un montage analogue à celui qui a été décrit dans la Troisième Partie (p. 360) ; il est alors possible d'expérimenter avec un catalyseur à température entretenue ou non.

2. L'étude faite avec cet appareil, en collaboration intime avec M. Pascal, a révélé pour chaque catalyseur essayé un intervalle optimum de température et soit un intervalle optimum soit une limite supérieure optima du titre en ammoniac.

3. L'usure progressive des catalyseurs est d'autant plus rapide que la proportion des impuretés gazeuses considérées est plus grande : l'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré qui accompagnent toujours l'ammoniac obtenu à partir de la cyanamide calcique sont tous trois séparément nuisibles ; en opérant à température et titre en ammoniac constants, on trouve que chacun de ces gaz influe de deux façons différentes : sur le rendement par sa dose actuelle, sur le vieillissement du catalyseur par la totalité de son action envisagée sous le rapport de l'intensité et de la durée.

Pendant le passage de l'impureté, le rendement est plus grand qu'après sa suppression s'il s'agit d'acétylène, plus petit s'il s'agit de l'un des deux autres gaz et notamment de l'hydrogène phosphoré qui est considérablement plus toxi-

que que l'hydrogène sulfuré ; mais il est inférieur à la valeur qu'il possédait avant l'action du gaz étranger, si on laisse de côté l'influence initiale de l'acétylène ; celui-ci entraîne une dépréciation définitive du rendement, tandis que la régénération du platine est possible dans les deux autres cas ; le vieillissement du catalyseur, qui constitue le principal effet de l'acétylène, n'est mis en évidence, pour les deux autres impuretés, que par la restauration incomplète de l'activité première du métal longtemps après leur suppression.

A part celle de l'hydrogène sulfuré, ces actions individuelles devraient mettre rapidement hors de service les catalyseurs qui les subissent. En réalité, en opérant avec des mélanges où les teneurs des trois impuretés précédentes sont proportionnelles à celles que l'analyse leur attribue en moyenne dans le mélange industriel, on constate que l'hydrogène sulfuré combat très efficacement et le vieillissement du platine par l'acétylène et la dépréciation actuelle du rendement par l'hydrogène phosphoré ; l'influence exercée sur le métal à ces deux points de vue se borne à peu près à celle qui résulterait de l'action d'une dose d'hydrogène sulfuré égale à la somme des doses des trois impuretés gazeuses.

*Faculté des sciences de Lille.*

---

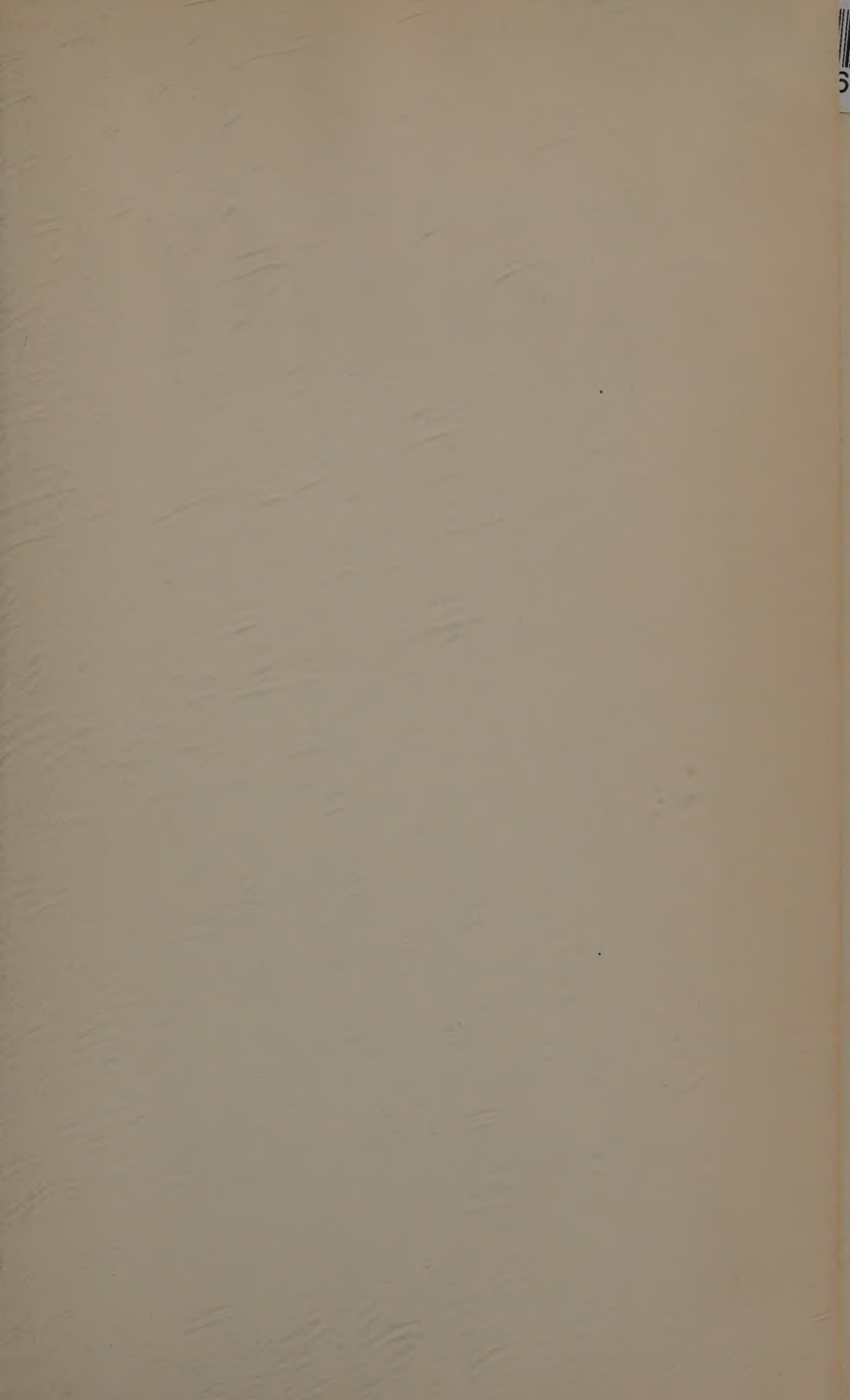












[illegible]

PRINTED IN U.S.A.

